

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)

EP 1 006 373 A2



(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
07.06.2000 Patentblatt 2000/23

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>: G02B 1/02, G03F 7/20,  
G02B 13/14

(21) Anmeldenummer: 99121434.7

(22) Anmeldetag: 28.10.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 29.06.1999 DE 19929701  
30.11.1998 DE 19855158  
27.02.1999 DE 19908544

(71) Anmelder:

- Carl Zeiss  
89518 Heidenheim (Brenz) (DE)
- Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR NL
- Carl-Zeiss-Stiftung trading as Carl Zeiss  
89518 Heidenheim (Brenz) (DE)
- Benannte Vertragsstaaten:  
GB

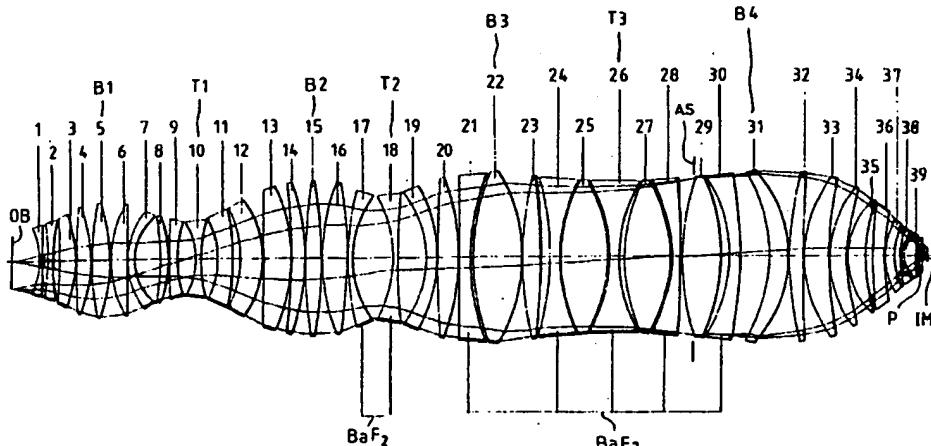
(72) Erfinder: Schuster, Karl-Heinz  
89551 Königsbronn (DE)

### (54) Objektiv mit Kristall-Linsen und Projektionsbelichtungsanlage der Mikrolithographie

(57) Ein Objektiv mit Linsen aus zwei verschiedenen Kristallen, insbesondere CaF<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub>, eignet sich besonders als refraktives Projektionsobjektiv der Mikrolithographie bei 157 nm. Derartige Projektionsobjektive für 193/248 nm mit Quarzglas und Achromatisierung mit CaF<sub>2</sub> werden mit BaF<sub>2</sub> Compaction-resistant.

Mit anderen Fluoriden und teilweise katadioptrischen Objektiven werden Mikrolithographie-Projektionsbelichtungsanlagen im Wellenlängenbereich 100 - 200 nm möglich.

FIG. 1



EP 1 006 373 A2

**Beschreibung**

[0001] Die Erfindung betrifft ein Objektiv mit Kristall-Linsen. Derartige Objektive sind seit über hundert Jahren als Apochromat-Mikroskopobjektive von Carl Zeiss mit Flußspat ( $\text{CaF}_2$ )-Linsen bekannt.

5 [0002] In jüngerer Zeit werden refraktive Projektionsobjektive für die Mikrolithographie im DUV bei 248 oder 193 nm Wellenlänge realisiert, die Linsen aus Quarzglas und  $\text{CaF}_2$  enthalten.

[0003] Aus DD 222 426 B5 ist ein optisches System mit optischen Gläsern und  $\text{BaF}_2$ -Einkristall als optische Medien bekannt, das für Wellenlängen von 150 bis  $10^4$  nm eingesetzt werden kann. Das Ausführungsbeispiel ist ein Planapochromat für 480 bis 800 nm mit mehreren verschiedenen Gläsern und  $\text{BaF}_2$ .

10 [0004] Die Materialauswahl für UV-Mikrolithographieobjektive - mit Schwerpunkt auf der Wellenlänge 248 nm - ist in G. Roblin, J. Optics (Paris), 15 (1984) pp. 281-285 beschrieben.  
Im Ergebnis werden nur Kombinationen von Quarzglas mit  $\text{CaF}_2$  oder LiF als brauchbar eingestuft.

[0005] In U. Behringer, F + M (München) 107 (1999), 57-60 sind für die 157 nm Mikrolithographie Fluoride wie  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  und LiF als geeignet beschrieben, mit Vorbehalten wegen der Doppelbrechung von  $\text{MgF}_2$  und wegen der 15 Handhabung von LiF.

[0006] In K.F. Walsh et al., SPIE Vol. 774 (1987), 155-159 werden u.a. die Excimer-Laser für 248, 193 und 157 nm Wellenlänge vorgestellt und für 248 nm Quarzglas,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  und  $\text{MgF}_2$  als einzige brauchbare Linsenmaterialien benannt. Für Wellenlängen unter 248 nm wird Quarzglas als einzige brauchbares Material erwartet.

20 [0007] In US 5,031,977 wird ein katadioptrisches 1:1 Projektionsobjektiv für die Mikrolithographie bei 248 nm beschrieben, das einen Konkavspiegel, eine Quarzglaslinse, eine LiF-Linse und zwei Umlenkprismen aus  $\text{CaF}_2$  enthält. Argumente zur Materialauswahl sind ebensowenig angegeben wie Hinweise zu Abwandlungen der speziellen Konstruktion.

[0008] Nahe bei 157 nm liegt jedoch die Absorptionskante von Quarzglas.  $\text{CaF}_2$  transmittiert bei 157 nm noch brauchbar, hat aber eine zu hohe Dispersion für ein reines  $\text{CaF}_2$ -Objektiv der Mikrolithographie, auch für einen spektral eingegengten  $\text{F}_2$ -Excimer-Laser. Bisher sind daher Objektive für Wellenlängen unter 193 nm nur als katadioptrische- vgl. DE 196 39 586 A des gleichen Erfinders und Anmelders und US Prov. Appn. Ser. No. 60/094,579 vom 29. Juli 1998 des gleichen Anmelders - oder katoptrische - vgl. US 5,686,728 - Systeme bekannt. Dabei gibt US 5,686,728 ein reines Spiegelobjektiv für die VUV-Mikrolithographie mit beispielsweise 126 nm, 146 nm oder 157 nm Excimer-Laser an.

25 [0009] Aufgabe der Erfindung ist die Angabe eines alternativen Objektivkonzepts mit einer Materialzusammenstellung, die neue Anwendungsmöglichkeiten, insbesondere in der Mikrolithographie bei niedrigen Wellenlängen eröffnet.

[0010] Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Objektiv nach Anspruch 1, ein Projektionsobjektiv der Mikrolithographie nach Anspruch 4, oder 9, 11, 12 und eine Projektionsbelichtungsanlage nach Anspruch 16, 17 oder 18. Vorteilhafte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche 2, 3, 5-8, 10, 14-16, 19-21 und 23.

[0011] Einen Teilaspekt gibt Anspruch 13 an.

35 [0012] Ein Verfahren zur Herstellung mikrostrukturierter Bauteile gemäß Anspruch 22 sieht vor, daß ein mit einer lichtempfindlichen Schicht versehenes Substrat mittels einer Maske und einer Projektionsbelichtungsanlage nach mindestens einem der Ansprüche 17 bis 21 - und damit mit einem Objektiv nach einem der vorangehenden Ansprüche - durch ultraviolettes Licht belichtet wird und gegebenenfalls nach Entwickeln der lichtempfindlichen Schicht entsprechend einem auf der Maske enthaltenen Muster strukturiert wird.

40 [0013] Die Erfindung geht aus von der Erkenntnis, daß sich durch die Verwendung zweier verschiedener Kristalle in einem Objektiv neuartige Objektiveigenschaften bereitstellen lassen. Insbesondere gehört dazu die Möglichkeit der Achromatisierung bei niedrigen Wellenlängen, bei denen jedes bekannte Glas, auch Quarzglas, stark absorbiert. Die in der Mikrolithographie gegen  $\text{BaF}_2$  vorhandenen Vorbehalte beziehen sich auf 248 nm und Quarzglas als Partner.

[0014] Alkali- und Erdalkalihalogenide, speziell deren Fluoride, wie auch andere Fluoride sind als Optik-Werkstoff 45 bekannt. Ihre zum Teil schwierigen Werkstoffeigenschaften haben bisher dazu geführt, daß ihre hervorragenden Transmissionseigenschaften im tiefen UV nur ansatzweise ausgenutzt wurden. Erfindungsgemäß wurde gezeigt, daß mit diesen und ähnlichen Materialien die optische Mikrolithographie bis zu ca. 100 nm Wellenlänge nach unten ausgedehnt werden kann.

[0015] Mit der Paarung zweier Fluoridkristalle, insbesondere von  $\text{CaF}_2$   $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  LiF, NaF, oder KF, aber auch von 50 Mischkristall-Fluoriden kann erstmals ein Materialpaar zur Achromatisierung von 157 nm-Optiken angegeben werden. Die Materialien sind bereits in der Optik-Fertigung bekannt, wie der angegebene Stand der Technik belegt. Bariumfluorid, Strontiumfluorid oder Natriumfluorid wird dabei entsprechend Anspruch 6 vorzugsweise für Negativlinsen verwendet, und zwar nur für einzelne, weil das genügen kann. Kalziumfluorid findet dann gemäß Anspruch 7 nicht nur für die Positivlinsen, sondern auch für die restlichen Negativlinsen Verwendung.

55 [0016] Besonders vorteilhaft ist es gemäß Anspruch 8, daß numerische Aperturen über 0,5, auch bei 157 nm, erreicht werden. Das folgende Beispiel mit der numerischen Apertur von 0,8 belegt dies deutlich. Damit wird der Auflösungsvorsprung der EUV-Mikrolithographie durch ca. 1/10 der Wellenlänge teilweise kompensiert, da ca. die dreifache NA erreicht wird. Gegenüber 193 nm kann mit 109 nm aber die Auflösung fast halbiert werden., da das Niveau der NA

gehalten wird.. Für die Bearbeitungsgenauigkeit hat die zehnfache Wellenlänge gegenüber EUVL drastische Vorteile.

[0017] Das Stitching-Verfahren (zeilenweise Belichten des Chips) gemäß Anspruch 20, welches neuerdings in der Mikrolithographie bei sehr niedrigen Wellenlängen ins Gespräch kommt, erlaubt verkleinerte Bildfelder als Rechtecke mit mäßigem Aspektverhältnis und sorgt so für eine drastische Verkleinerung der Objektive. Letzteres entspannt die 5 Herstellungsprobleme für die Linsenkristalle drastisch.

[0018] Eine ganz andere Ausführungsart der Erfindung gemäß den Ansprüchen 9 und 10 wurde überraschend gefunden:

Bei der DUV-Mikrolithographie mit 248 nm oder 193 nm tritt im Dauerbetrieb ein als "Compaction" bezeichneter Alterungsprozeß bei Quarzglas auf, durch den das Material verdichtet wird und in Folge Brechungsindex und Form der 10 Linse verändert werden. Dies verschlechtert natürlich die Abbildungsleistung des Objektivs. Neben der Kompensation durch stellbare Glieder wurde erkannt, daß die am höchsten belasteten und betroffenen bildseitigen Linsen statt aus Quarzglas aus Kristall, nämlich vorzugsweise CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> oder BaF<sub>2</sub> gefertigt werden können, die wesentlich stabiler gegen UV-Strahlung sind.

[0019] In der Patentanmeldung DE 19855157.6 des Anmelders vom gleichen Anmeldetag sind mehrere Ausführungenbeispiele mit derartigem Einsatz von Kalziumfluorid-Linsen enthalten; welche Teil der Offenbarung auch dieser 15 Anmeldung sein sollen.

[0020] Dabei hat BaF<sub>2</sub> wie SrF<sub>2</sub> an dieser Stelle nach Anspruch 9 den - im Umfeld der Achromatisierung als Nachteil geltenden - Vorteil, sich in seinen optischen Eigenschaften wesentlich weniger von Quarzglas zu unterscheiden als CaF<sub>2</sub> (vgl. Roblin am angegebenen Ort). Die Designänderungen eines Projektionsobjektivs bei Austausch von Quarzlinsen gegen BaF<sub>2</sub>- oder SrF<sub>2</sub>-Linsen in Bildnähe sind daher minimal. Das Projektionsobjektiv wird so durch den Einsatz von zwei kristallinen Materialien - CaF<sub>2</sub> für die Achromatisierung, BaF<sub>2</sub> oder SrF<sub>2</sub> gegen die Compaction - optimiert.

[0021] Für ein 157 nm-Objektiv, rein refraktiv und aus einem Material, also CaF<sub>2</sub>, wären Laserbandbreiten bis hinter zu 0,1 pm notwendig, abhängig von Apertur und Bildfeldgröße.

[0022] Es ist nicht zu erwarten, daß diese Werte einfach erreicht werden können beim Wechsel von 193 auf 157 25 nm. Alles wird nochmals anspruchsvoller, Materialdurchlässigkeit, Schichtverfügbarkeit, Gitter für die Laserkomponenten.

[0023] Erfindungsgemäß wurde mit BaF<sub>2</sub> ein Material gefunden, welches bei 157 nm transparent und isotrop ist, welches eine merklich höhere Dispersion bei 157 nm als CaF<sub>2</sub> besitzt und sich mit diesem zum Achromaten ergänzen 30 läßt. BaF<sub>2</sub> absorbiert erst bei etwa 130 nm vollständig. Die Nähe der Absorptionskante zu 157 nm ist verantwortlich für den raschen Verlauf der Brechzahländerung (starke Dispersion) bei 157 nm. Entsprechendes gilt für andere Fluoride wie SrF<sub>2</sub>.

[0024] Bei 193 nm ist die Achromatisierung durch die Kombination von CaF<sub>2</sub> und Quarzglas etabliert. BaF<sub>2</sub> hat eine nur unwe sentlich höhere Dispersion als CaF<sub>2</sub> und liegt in der Dispersion sozusagen nutzlos zwischen der Dispersion von CaF<sub>2</sub> und Quarzglas.

[0025] Für 157 nm ändert sich die Situation, da Quarzglas erhöhte Absorption zeigt. Nach bisheriger allgemeiner Meinung gab es nun für CaF<sub>2</sub> keinen geeigneten Partner zur Achromatisierung.

[0026] Dies ist nicht der Fall: Der Dispersionsabstand zwischen CaF<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub> bei 157 nm fällt zwar kleiner aus als zwischen CaF<sub>2</sub> und Quarzglas bei 193 nm, aber es läßt sich unter moderatem Einsatz von BaF<sub>2</sub> immer noch sehr 40 gut teilachromatisieren, auf ähnlichem Niveau wie bei 193 nm, z.B. 50% Farblängsfehlerreduktion.

[0027] Bei 193 nm wird allgemein nur eine Teilachromatisierung durchgeführt, um das eingesetzte CaF<sub>2</sub> Volumen aus Gründen der Kosten, der Verfügbarkeit und der Materialeigenschaften klein zu halten. Bei 157 nm wird man den Partner BaF<sub>2</sub> im Volumen kleihalten wollen, da er ein höheres spezifisches Gewicht hat und sich die BaF<sub>2</sub>-Linsen dadurch unter der Schwerkraft stärker durchbiegen.

[0028] Bei 193 nm möchte man möglichst alles aus Quarzglas machen, bei 157 nm möglichst alles aus CaF<sub>2</sub>. Da 45 die Zahl der positiven Linsen im refraktiven Lithographie-Objektiv deutlich größer ist als die der negativen, wäre es vorteilhaft bei 193 nm, wenn Quarzglas eine kleine Dispersion hätte. Es ist aber umgekehrt, CaF<sub>2</sub> hat die kleinere Dispersion und kann nicht bzw. soll nicht in allen positiven Linsen eingesetzt werden. Es werden also positive Linsen aus Quarzglas gemacht, was den Grad der Achromatisierung drückt.

[0029] Bei 157 nm ist es ebenfalls wünschenswert, daß das bevorzugte Material, hier CaF<sub>2</sub>, eine kleinere Dispersion als der Partner hat.

[0030] Im Gegensatz zu 193 nm ist dies bei 157 nm mit BaF<sub>2</sub> der Fall. Fast alle Linsen, sicher alle positiven Linsen, können aus dem Kron, nämlich CaF<sub>2</sub>, sein. Einige wenige Negativlinsen werden aus BaF<sub>2</sub> gemacht, alternativ aus SrF<sub>2</sub>, denn dafür gilt qualitativ das gleiche wie für BaF<sub>2</sub>.

[0031] Natürlich gelten die obigen Aussagen auch für Linsen in einem katadioptrischen Objektiv, insbesondere 55 auch für dabei verwendete refraktive Teillobjektive. Das erfindungsgemäße Objektiv kann also auch katadioptrisch sein. Wichtig ist, daß Linsen, und nicht nur optische Hilfselemente wie Umlenkkörper oder Planplatten aus Kristall bestehen.

[0032] Möchte man Lithographie mit einer kürzeren Wellenlänge als 157 nm und gleichzeitig mit sehr hoher numerischer Apertur betreiben, begegnet man einer Fülle schon bekannter Probleme in verschärfter Form. Zunächst muß man sich im Klaren sein, daß nur bei Excimer-Laserwellenlängen eine geeignete Bandbreite und Ausgangsleistung der Lichtquelle zu erwarten ist. Die Spektren der Edelgase emittieren zwar auch etwa ab 60 nm, nur sind diese sehr breitbandig und damit nur reinen Spiegelsystemen zugänglich. Reine Spiegelsysteme mit wirklich ausgedehntem Feld zwischen 10 und 26 mm haben bis jetzt keine Apertur größer NA = 0,6.

[0033] Excimer-Laser können auf folgenden Wellenlängen unterhalb von 157 nm betrieben werden:

NeF	109 nm
Ar2	126 nm
ArKr	134 nm
Kr2	147 nm

[0034] Bei der Materialfrage ist ein bekannter Kandidat mit sehr guter Transmission für 134 und 147 nm CaF<sub>2</sub>. Für 134 und 147 nm sind katadioptrische Objektive mit ausschließlich CaF<sub>2</sub> als Linsenmaterial denkbar und stellen somit nichts Neues dar. Möchte man refraktive Objektive mit mehr Apertur bekommen, wie 0,80/0,85/0,90, so erschließt sich die Wellenlänge 147 nm noch durch das oben für 157 nm angegebene Materialsystem: Positive Linsen vorwiegend aus CaF<sub>2</sub>, einige negative Linsen aus BaF<sub>2</sub>. Da die Absorptionskante von BaF<sub>2</sub> etwa bei 134,5 nm liegt, ist man noch etwa 13 nm bei 147 nm entfernt. Dies bedeutet eine erhöhte Absorption, ermöglicht aber eine entspanntere Farblängsfehlerkorrektion, da BaF<sub>2</sub> bei 147 nm nun eine stärkere Dispersion hat als bei 157 nm, und zwar mit höherer Zunahme als CaF<sub>2</sub>, da die Absorptionskante von CaF<sub>2</sub> bei 125 nm liegt.

[0035] Mit anderen Worten: bei gleich guter Bandbreite der Laser von 157 nm und 147 nm liefert bei einem rein refraktiven Objektiv ein Materialpaar CaF<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub> bei 147 nm das bessere Ergebnis hinsichtlich Farbkorrektur. Die Absorptionsverluste sind allerdings höher.

[0036] Auch bei 134 nm wurde bisher kein Materialpaar zur Achromatisierung rein refraktiver Systeme angegeben. Erfundengemäß wurde dies in dem Materialpaar CaF<sub>2</sub> - SrF<sub>2</sub> gefunden. Der Abstand zur Absorptionskante von SrF<sub>2</sub> bei 130 nm muß aber als sehr gering eingestuft werden. Die erhöhte Absorption läßt den Kristall nur für sehr dünne und kleine Negativlinsen sinnvoll erscheinen. Deshalb wird ein derartiges System nur für kleinere Bildfelder, etwa ein Halbfeldsystem (Stitching) realistisch sein.

[0037] Bei 126 nm scheidet auch CaF<sub>2</sub> vollständig aus, da der Abstand zur Absorptionskante nur noch 1 nm beträgt.

[0038] Es bleiben als bekannte Werkstoffe MgF<sub>2</sub> und LiF. MgF<sub>2</sub> ist auch bei 126 nm stark doppelbrechend und damit ungeeignet. LiF ist bei 126 nm zwar durchlässig, gilt aber für kleinere Durchmesser als ungeeignet, da die Strahlungsbelastung steigt und das Material sich dadurch unzulässig verändert (Transmission und Brechzahl). Selbst ein katadioptrisches System kommt im Bereich der höchsten Apertur (vor der Bildebene) nicht ohne Material im Durchtritt aus. Somit würde man für 126 nm kein hochgeöffnetes Lithographieobjektiv mit großem Feld mehr bauen können.

[0039] Erfundengemäß kann nun ein weiteres Material speziell für die hochbelasteten Meinen Durchmesser angegeben werden. Die Konfiguration bei 126 nm besteht aus einem katadioptrischen Lithographieobjektiv, welches hauptsächlich aus LiF besteht. In den mit hoher Strahlungsintensität belasteten Linsen besteht es jedoch aus der isotropen amorphen Form von BeF<sub>2</sub>. Die kristalline Form ist ähnlich dem kristallinen Quarz doppelbrechend. Die glasige erstarnte Form, ähnlich dem Quarzglas, ist bei entsprechender Herstellung isotrop. Da BeF<sub>2</sub> bei 126 nm deutlich laserresistenter ist als LiF, ist es das geeignete Material in wenigen Linsen entweder in einer Strahltaille oder mehreren Strahltaillen und/oder am bildseitigen Ende des Objektivs. Die geringe Zahl von BeF<sub>2</sub>-Linsen ist letztlich anzustreben, da BeF<sub>2</sub> als starkes Atemgift und schwächeres Kontaktgift eingestuft werden muß. Für den Infrarotbereich gibt es schon lange Fertigungslinien, die den Umgang mit giftigen optischen Komponenten beherrschen. Trotzdem ist es vorteilhaft, die Zahl der BeF<sub>2</sub>-Linsen auf das Allernotwendigste zu beschränken. Es handelt sich also um ein refraktives oder katadioptrisches Lithographieobjektiv aus mindestens einem kristallinem und einem glasigen Fluorid.

[0040] BeF<sub>2</sub> muß wasserfrei hergestellt und bearbeitet werden, da es zu H<sub>2</sub>O-Aufnahme neigt und das H<sub>2</sub>O sofort die Wellenlänge 126 nm sperrt.

[0041] Besonders H<sub>2</sub>O-arme BeF<sub>2</sub>-Herstellung macht auch die HeF-Laserwellenlänge bei 109 nm zugänglich. Beide Komponenten in hochreiner Form, LiF und BeF<sub>2</sub>, ermöglichen ein katadioptrisches Objektiv bei 109 nm.

[0042] Optische Materialien großer Dispersion werden herkömmlich als Flint(glas), solche geringer Dispersion als Kron(glas) bezeichnet.

[0043] Für die verschiedenen DUV bis VUV-Wellenlängen werden gemäß Obengesagtem die im folgenden kompakt wiedergegebenen Materialkombinationen vorgeschlagen:

5	- 193 nm:	- CaF <sub>2</sub> Kron - CaF <sub>2</sub> Kron - LiF +, CaF <sub>2</sub> Kron - LiF +, CaF <sub>2</sub> Kron	KF Flint KF + SiO <sub>2</sub> -Glas Flint KF Flint KF + SiO <sub>2</sub> -Glas Flint
10	- 157 + 147 nm: - 134 nm:	CaF <sub>2</sub> und/oder LiF Kron - CaF <sub>2</sub> Kron - CaF <sub>2</sub> Kron - LiF Kron - LiF Kron	NaF, BaF <sub>2</sub> , und/oder SrF <sub>2</sub> Flint SrF <sub>2</sub> Flint NaF Flint SrF <sub>2</sub> Flint NaF Flint
15		- LiF Kron	NaF + SrF <sub>2</sub> Flint
20		dabei SrF <sub>2</sub> für kleine Durchmesser, da strahlungsbeständiger als NaF	

[0044] Die oben genannten Systeme können mit Dünnschichtsystemen aus MgF<sub>2</sub> und LaF<sub>3</sub> entspiegelt werden. Für 193 nm eignen sich zudem auch SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Antireflexschichten.

[0045] Diese Möglichkeit der Entspiegelung ist eine wichtige Voraussetzung für die Realisierbarkeit von vielgliedrigen refraktiven Objektiven, da sonst pro Linsenfläche ca. 10 % Reflexionsverlust auftritt.

[0046] Da für 126 nm und 109 nm keine Antireflex-Schichten bekannt sind, ist dies ein weiterer Grund, warum hier katadioptrische Systeme mit wenigen (z. B. 3-5) Linsen vorzuziehen sind, entsprechend Anspruch 12.

[0047] Beim Achromatisieren mit LiF und NaF bietet sich eine Möglichkeit, Grenzflächen Kristall-Gas einzusparen, damit auch Antireflexschichten bzw. Reflexionsverluste, gemäß den Ansprüchen 13 und 14.

[0048] Die Wärmeleitfähigkeit und die Wärmeausdehnung beider Stoffe sind sehr ähnlich:

30

35

Wärmeleitfähigkeit	Ausdehnung
LiF 4,01 W/m/K	37,0 · 10 <sup>-6</sup> /C
NaF 3,75 W/m/K	36,0 · 10 <sup>-6</sup> /C

[0049] Damit kann ein "Kittglied" durch An sprengen geschaffen werden, das je eine + und -Linse oder zwei + und eine -Linse enthält. Da die Brechzahlen beider Kristalle sehr niedrig sind und die Entspiegelung daher schwierig, ist diese Kittgliedbildung besonders hilfreich.

[0050] Neben einzelnen solcher Kittglieder könnte das Objektiv ansonsten aus CaF<sub>2</sub>-Linsen bestehen.

[0051] Auch angesprengte Glieder aus CaF<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub> sind möglich:

45

50

Wärmeleitfähigkeit	Ausdehnung
CaF <sub>2</sub> 19,71 W/m/K	18,8 · 10 <sup>-6</sup> /C
BaF <sub>2</sub> 11,72 W/m/K	18,1 · 10 <sup>-6</sup> /C

[0052] Erst die ausgezeichneten Wärmeleitfähigkeiten der Kristalle gegenüber Gläsern lässt derartige An sprengungen sicher erscheinen, insbesondere bei unterschiedlicher Absorption (und damit Erwärmung).

[0053] Als weitere Kristalle sind vor allem Mischkristalle des Fluor geeignet, darunter solche mit Alkali oder Erdalkali und anderen Elementen, wie Zinn, Zink oder Aluminium. Hohe Dispersion und gute Lichtbeständigkeit bei hoher Transmission im VUV sind dabei die Auswahlkriterien, bei Meidung von Doppelbrechung.

[0054] Natürlich gelten die obigen Aussagen auch für Linsen in einem katadioptrischen Objektiv, insbesondere auch für dabei verwendete refraktive Teilelemente. Das erfundungsgemäße Objektiv kann also auch katadioptrisch sein. Wichtig ist, daß Linsen, und nicht nur optische Hilfselemente wie Umlenkprismen oder Planplatten aus Kristall bestehen.

5 [0055] Näher erläutert wird die Erfindung anhand der Zeichnung, deren

Figur 1 einen Linsenschnitt eines 157 nm Mikrolithographie-Projektionsobjektivs mit BaF<sub>2</sub>-Linsen zeigt;

10 Figur 2 einen Linsenschnitt eines 157 nm Mikrolithographie-Projektionsobjektivs mit NaF-Linsen und Asphären zeigt;

Figur 3 ein qualitatives Bild einer Projektionsbelichtungsanlage der Mikrolithographie zeigt;

15 Figur 4 schematisch ein Projektionsobjektiv mit Kittglied zeigt; und

Figur 5 schematisch ein katadioptrisches Projektionsobjektiv zeigt.

[0056] Zu dem in Figur 1 im Linsenschnitt gezeigten Ausführungsbeispiel gibt Tabelle 1 die Daten an.

[0057] Es handelt sich um ein Mikrolithographie-Projektionsobjektiv für den F<sub>2</sub>-Excimer-Laser bei 157 nm. Durch 20 den Einsatz von CaF<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub> (für die Linsen 17, 18, 21, 24, 26, 28, 30) gelang es, bei einer Bandbreite von 0,5 pm, einem Stitching-gerechten Bildfeld von 8,0 x 13,0 mm<sup>2</sup>, einem Reduktionsfaktor von 4,0 : 1, einem Abstand Objekt Ob zu Bild Im von 1000 mm und bei beidseitiger Telezentrie eine numerische Apertur von 0,8 zu verwirklichen. Eine weitere Erhöhung der numerischen Apertur ist durchaus möglich. Der Farblängsfehler wird um Faktor 3 gegenüber einem reinen CaF<sub>2</sub> Objektiv reduziert. Er beträgt noch CHL (500 pm) = 0,095 mm. Dieser Faktor kann durch zusätzliche CaF<sub>2</sub>- 25 BaF<sub>2</sub> Linsenpaare noch gesteigert werden. Der gesamte RMS-Fehler der Wellenfront im Bild IM liegt für alle Bildhöhen bei RMS < 13 m  $\lambda$ , wobei ja die deutlich reduzierte Wellenlänge als Bezugsmaß  $\lambda$  dient.

[0058] Die Brechzahlen bei der Hauptwellenlänge  $\lambda_0 = 157,63$  nm des F<sub>2</sub>-Excimer-Lasers und in 500 pm Abstand bei  $\lambda_1 = 158,13$  nm sind

$n_o = 1,5584$	$n_1 = 1,5571$ für CaF <sub>2</sub>
$n_o = 1,6506$	$n_1 = 1,6487$ für BaF <sub>2</sub>
$n_o = 1,5102$	$n_1 = 1,5097$ für SrF <sub>2</sub>
$n_o = 1,4781$	$n_1 = 1,4474$ für LiF
$n_o = 1,4648$	$n_1 = 1,4629$ für NaF
35 $n_o = 1,5357$	$n_1 = 1,5328$ für KF

[0059] Daraus ergibt sich eine Abbe-Zahl (invers zur Dispersion):

40

$v_{CaF_2} = 1219$	$v_{BaF_2} = 874$	$v_{SrF_2} = 392$
$v_{LiF} = 674$	$v_{NaF} = 242$	$v_{KF} = 184$

45 [0060] Damit hat bei 157 nm BaF<sub>2</sub> eine um 40% höhere Dispersion als CaF<sub>2</sub>. Im Vergleich hat bei 193 nm Quarzglas eine um 54% Dispersion als CaF<sub>2</sub>.

[0061] Das Projektionsobjektiv nach Figur 1 und Tabelle 1 hat insgesamt 39 Linsen und eine planparallele Abschlußplatte P. Sieben Negativlinsen 17, 18, 21, 24, 26, 28 und 30 sind zur Achromatisierung aus BaF<sub>2</sub> gemacht. 50 Die Konstruktion steht in direkter Verwandtschaft zu dem in der obengenannten nicht vorveröffentlichten Patentanmeldung DE 19855157.6 (deren Inhalt auch Teil dieser Anmeldung sein soll) beschriebenen Design.

[0062] Im Bereich der Systemblende AS ist eine - nicht stark eingeschnürte - dritte Taille T3 bei der Linse 26 ausgebildet, folgend auf die schon klassische Folge von Bauch B1 an Linse 5, Taille T1 an Linse 10, Bauch B2 an Linse 15, Taille T2 an Linse 18 und Bauch B3 an Linse 22, sowie gefolgt von Bauch B4. Besonders hoch entwickelt ist die Linsengruppe von Linse 20 bis 39 mit dem Doppelbauch B3, B4.

55 [0063] Mehrere sphärisch überkorrigierende Lufträume mit größerer Dicke in der Mine als am Rand sind im Bereich der Blende AS zwischen den Linsen 23/24, 26/27 und 29/30, 30/31 als wesentliches Korrektionsmittel vorgesehen. Dieser Aufbau begrenzt auch bei größter numerischer Apertur die Linsendurchmesser. Die in Tabelle 1 angegebenen Linsenradien - entsprechend den jeweils größten Strahlhöhen - zeigen, daß der Linsendurchmesser maximal 190 mm am

Bauch B4 beträgt. Auch sind die Linsendurchmesser ziemlich gleichmäßig verteilt, von Linse 13 im Bereich des zweiten Bauchs B2 bis Linse 34 nahe dem Bild IM liegen alle Linsendurchmesser zwischen 140 mm und 190 mm.

[0064] Die negativen BaF<sub>2</sub>-Linsen 21, 24, 26, 28, 30 sind in klassischen + - Paaren mit positiven CaF<sub>2</sub>-Linsen 22, 23, 25, 27, 29 abwechselnd im Bereich des Doppelbauchs B3, B4 vorwiegend vor der Blende AS angeordnet und werden durch zwei negative BaF<sub>2</sub>-Linsen 17, 18 im Bereich der zweiten Taille T2 ergänzt. Damit ergibt sich ein sehr wirksamer Einsatz des zweiten Kristallmaterials zur Achromatisierung.

[0065] Der den Ansprüchen 9 oder 10 gemäßige Einsatz zweier Kristall-Linsenwerkstoffe ergibt sich ausgehend von den beispielsweise aus den Patentanmeldungen DB 19855108.8 und DB 19855157.6 des Anmelders vom gleichen Anmeldetag und aus anderen Quellen bekannten Objektivdesigns dadurch, daß bei einem DUV-Objektiv (300-180 nm) mit überwiegend Quarzglas-Linsen und vorwiegend blendennahen, der Achromatisierung dienenden CaF<sub>2</sub>-Linsen die dem Bild IM nächsten Linsen - entsprechend in Figur 1 Linsen 39, 38 usw. - aus Quarzglas oder CaF<sub>2</sub>, jetzt durch BaF<sub>2</sub>- oder SrF<sub>2</sub>-Linsen ersetzt werden. Die nur wenig anderen optischen Eigenschaften des BaF<sub>2</sub> und des SrF<sub>2</sub> gegenüber Quarzglas erfordern nur routinemäßige Designänderungen mit einem Optik-Design-Programm. Natürlich kann auch die Planplatte P sinnvoll aus BaF<sub>2</sub> gemacht werden. Wird sie jedoch - als Verschleiß- und Schutzelement - ohnedies öfters gewechselt, kann sie auch aus Quarzglas bleiben (im oben genannten Wellenlängenbereich)

[0066] Das Ausführungsbeispiel der Figur 2 zeigt ein 157 nm-Vollfeld-Scanner-Projektionsobjektiv auf der Basis von CaF<sub>2</sub>-Linsen, das durch den Einsatz von insgesamt fünf Negativlinsen 218, 219, 220, 221; 232, 233, 234, 235; 236, 237; 249, 250; 257, 258 aus NaF in den beiden Tailen, im Blendenraum und im konvergierenden Strahlengang vor der Bildebene IM achromatisiert ist.

[0067] Insgesamt drei asphärische Linsenflächen 211, 221, 257, davon zwei auf NaF, tragen zur guten Korrektur bei kompaktem, materialsparendem Bau des Objektivs bei.

[0068] Abbildungsmaßstab 1:4, Bildfelddurchmesser 27,2 mm für ein 8 x 26 mm Scanner-Vollfeld und bildseitige numerische Apertur von NA = 0,77 sind wesentliche Kenndaten des Objektivs, dessen RMS-Bildfehler über alle Bildhöhen unter 16 mλ liegt, bei einer Laser-Bandbreite von  $\Delta\lambda = \pm 0,2$  pm. Die chromatische Längsaberration für den Vergleichswert  $\Delta\lambda = 500$  pm beträgt CHL (500 pm) = 0,153 mm. Die einzelnen Geometriedaten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Der größte genutzte Linsendurchmesser beträgt 46 mm an der Linse 247, 248.

[0069] Die Gestaltung und Nutzung der Asphären erfolgt hierbei nach den Grundsätzen der Patentanmeldung DE 199 22 209.6 vom 14. Mai 1999 des gleichen Erfinders und Anmelders, die hiermit als Teil der Offenbarung auch dieser Anmeldung gelten soll.

[0070] Die in Figur 3 schematisch dargestellte Projektionsbelichtungsanlage der Mikrolithographie umfaßt als Lichtquelle 301 einen Excimer-Laser, eine Einrichtung 302 zur Bandbreitenreduktion - die auch im Laser integriert sein kann -, ein Beleuchtungssystem 303 mit Homogenisierungs- und Feldblendeneinrichtung u.a., einen Maskenhalter 304 mit Positionier- und Bewegungseinrichtung 314. Ein erfindungsgemäßes Projektionsobjektiv 305 umfaßt Linsen 315, 325 aus verschiedenen Kristallen bzw. Fluoriden. In der Bildebene wird das Objekt auf einem Objekthalter 306 mit Positionier- und Bewegungseinrichtung 316 bereitgestellt. In der Ausführung als Scanner werden Masken- und Objekthalter synchron in um den Abbildungsmaßstab unterschiedlicher Geschwindigkeit bewegt. Natürlich gehören die hier nicht dargestellten Einrichtungen einer Projektionsbelichtungsanlage wie Steuer- und Regelsysteme, Autofokus, Wafer- und Maskenwechselsysteme, Klimatisierung auch dazu.

[0071] Figur 4 zeigt ein Objektiv 400 mit einem "Kittglied" 401, d.h. eine ohne Luftspalt gefügte Linsengruppe, die in diesem tiefen UV-Bereich durch Ansprengen gehalten wird, da kein strahlungsbeständiger Kitt/Kleber verfügbar ist. Wie oben gesagt, sind solche Glieder mit positiven LiF und negativen NaF Linsen sinnvoll bzw. mit BaF<sub>2</sub> und CaF<sub>2</sub>. Weitere Linsen 402 im Objektiv 400 sind dann z.B. aus CaF<sub>2</sub> oder einem anderen der oben beschriebenen Materialien gefertigt.

[0072] Figur 5 zeigt schematisch ein erfindungsgemäßes katadioptrisches Objektiv, wie es für die Lithographie mit 126 nm oder 109 nm vorgeschlagen wird.

[0073] Das Objekt Ob wird mittels 4 Spiegeln M1 bis M4 und 4 Linsen L1 bis L4 auf die Bildebene IM abgebildet. Eine Linse L1 ist mit dem Spiegel M1 zu einem Mangin-Spiegel vereinigt. Dies erleichtert die Fertigung und reduziert Reflexionsverluste und -störungen. Die Linsen L1, L3, L4, in denen das Strahlungsbündel großen Querschnitt und damit geringe Intensität aufweist, sind aus LiF gefertigt. Die bildnahe Linse L2, die zur Steigerung der numerischen Apertur gebraucht wird, ist aber konzentrierter Strahlung ausgesetzt. Hierfür wird amorphes BeF<sub>2</sub> eingesetzt, wegen seiner höheren Strahlungsbeständigkeit.

[0074] Das katadioptrische Objektiv soll wegen der Absorption und der relativ schwierigen Herstellung der Linsenwerkstoffe nur wenige Linsen, d.h. 1 bis 10, enthalten. Derartige Mikrolithographie-Projektionsobjektive sind z.B. für 193 nm bekannt, vgl. US 4,701,035 Fig. 12 und US 5,815,310 Fig. 3 mit NA = 0,6 und Quarzglas als Linsenmaterial.

[0075] Von solchen Systemen ausgehend können konkrete Ausführungen erfindungsgemäßer Objektive abgeleitet werden, unter Vorgabe der optischen Eigenschaften der neu vorgegebenen Materialien.

[0076] Auch für die anderen Objektivkonstruktionen der Erfindung ist grundsätzlich die Detailkonstruktion mittels Design-Programmen aus vorhandenen Designs abzuleiten. Dafür sind Brechzahl und Dispersion der Materialien bei

den jeweiligen Betriebswellenlängen einzusetzen.

[0076] Aus "Handbook of Optics", McGraw-Hill 1995, Ch. 33 Properties of Crystals and Glasses, p. 33.64, ref. [125] sind beispielsweise die Dispersionskurven von

- 5 LiF ab 100 nm
- NaF ab 150 nm, mit Extrapolation ab 130 nm
- KF ab 150 nm, mit Extrapolation ab 130 nm

bekannt.

- 10 [0077] Zu den Absorptionskanten von BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> und LiF<sub>2</sub> finden sich Informationen in GB 1 276 700 betreffend ein Bandpaßfilter bei 130 nm.
- [0078] Optische Konstanten der angesprochenen Antireflexschichten finden sich beispielsweise in M. Zukic et al. Applied Optics 29 No. 28, Oct. 1980, p 4284-4292.
- [0079] Die angegebenen Literaturstellen sind natürlich nur Beispiele. Außerdem können die genauen optischen
- 15 Eigenschaften auch durch Vermessung von Proben mit einem UV-Spektrometer gewonnen werden.
- [0080] In der Tabelle 3a sind die Abbezahlen  $\nu$  einiger Fluoride und zum Vergleich von Quarzglas für die Wellenlängen des ArF- und des F<sub>2</sub>-Excimerlasers angegeben.
- [0081] Daraus abgeleitet sind die Quotienten der Abbezahlen in Tabelle 3b für verschiedene Kron/Flint Kombinationen bei 157 nm angegeben. Großer Quotient bedeutet starke Farbfehlerkorrektur mit wenig Flint.
- 20 [0082] Demnach wäre die Kombination Kron LiF, Flint KF ideal. Die schwierigen Eigenschaften von KF sprechen aber dagegen (Absorption, Wasserempfindlichkeit).
- [0083] Jedoch kann mit dem Kron CaF<sub>2</sub> nur die Kombination mit NaF gegenüber den Kombinationen mit LiF als Kron konkurrieren.
- [0084] Sobald die Herstellung von Linsen aus LiF der von CaF<sub>2</sub>-Linsen vergleichbar gut möglich ist, sind also
- 25 Objektivkonstruktionen mit LiF als Kron vorzuziehen, in Kombination etwa mit BaF<sub>2</sub> oder NaF.
- [0085] Der erfindungsgemäße Einsatz von Kristall-Linsen bringt auch bei katadioptrischen Systemen im Wellenlängenbereich 100 bis 200 nm die gleichen Vorteile.
- [0086] Eine Projektionsbelichtungsanlage mit erfindungsgemäßem Objektiv entspricht zum Beispiel den aus den
- 30 genannten Patentanmeldungen und anderen Quellen bekannten Aufbauten, jetzt allerdings mit dem erfindungsgemäßem Objektiv.
- [0087] Für 157 nm Systeme ist ein F<sub>2</sub>-Excimer-Laser mit moderatem Aufwand zur Bandbreitenbegrenzung, ein angepaßtes Beleuchtungssystem z.B. nach der Patentanmeldung DE 19855106, jedenfalls mit Fluorid und/oder Spiegel-Optik, aber auch z.B. mit erfindungsgemäßem Objektiv, vorzusehen. Dazu kommen Masken- und Wafer-Positionier- und Handlingssysteme usw. zu dem erfindungsgemäßem Projektionsobjektiv.
- 35 [0088] Diese asphärischen Flächen werden durch die Gleichung:

$$P(h) = \frac{\delta \cdot h^2}{1 + \sqrt{1 - (-EX) \cdot \delta^2 \cdot h^2}} + C_1 \cdot h^4 + \dots + C_n \cdot h^{2n+2} \quad \delta = 1/R$$

- 40 beschrieben, wobei P die Pfeilhöhe als Funktion des Radius h (Höhe zur optischen Achse 7) mit den in den Tabellen angegebenen asphärischen Konstanten C<sub>1</sub> bis C<sub>n</sub> ist. R ist der in den Tabellen angegebene Scheitelradius.

45

50

55

Tabelle 1

	Element	Krümmungsradius	Dicke	Material	Linsenradius
	Ob	$\infty$	8,646		34,52
10	1	-89,212	4,219	CaF <sub>2</sub>	
		-16234,578	5,440		38,01
	2	-264,742	5,333	CaF <sub>2</sub>	
15		252,387	7,720		43,32
	3	-660,451	17,777	CaF <sub>2</sub>	
		-140,998	,752		50,10
20	4	1064,631	16,556	CaF <sub>2</sub>	
		-158,471	,750		57,46
	5	334,549	20,500	CaF <sub>2</sub>	
25		-185,783	,750		61,97
	6	123,299	18,438	CaF <sub>2</sub>	
		6416,942	,250		60,05
30	7	80,830	6,933	CaF <sub>2</sub>	
		59,684	29,393		52,10
	8	-270,673	7,923	CaF <sub>2</sub>	
35		-138,947	1,854		45,95
	9	-4994,395	6,686	CaF <sub>2</sub>	
		100,936	20,795		42,27
40	10	-77,364	5,536	CaF <sub>2</sub>	
		138,364	18,752		38,79
	11	-102,745	16,748	CaF <sub>2</sub>	
45		-267,729	7,811		52,63
	12	-130,631	24,060	CaF <sub>2</sub>	
		-118,058	,755		63,21
50	13	-17113,629	30,658	CaF <sub>2</sub>	
		-185,673	,550		77,37

## EP 1 006 373 A2

	14	-763,483	14,068	CaF <sub>2</sub>	
5		-257,169	,450		81,41
	15	538,062	17,501	CaF <sub>2</sub>	
10		-524,097	,450		83,64
	16	225,158	28,126	CaF <sub>2</sub>	82,00
15		-455,940	,450		
	17	288,200	5,280	BaF <sub>2</sub>	73,64
20		116,070	43,999		
	18	-136,780	5,899	BaF <sub>2</sub>	
25		596,541	30,232		70,04
	19	-126,579	12,715	CaF <sub>2</sub>	
30		-160,434	,450		77,54
	20	1476,691	23,253	CaF <sub>2</sub>	
35		-252,721	,450		86,85
	21	-2817,234	11,778	BaF <sub>2</sub>	
40		231,190	1,794		,90,96
	22	231,573	53,989	CaF <sub>2</sub>	
45		-192,300	,453		93,26
	23	362,633	20,787	CaF <sub>2</sub>	88,11
50		-787,951	9,876		
	24	-299,764	10,937	BaF <sub>2</sub>	86,45
55		190,174	,750		
	25	183,395	50,343	CaF <sub>2</sub>	83,31
60		-174,748	2,226		
	26	-164,440	10,352	BaF <sub>2</sub>	82,14
65		168,479	5,874		81,42
	27	206,740	50,425	CaF <sub>2</sub>	
70		-153,785	1,751		82,83
	28	-154,941	8,763	BaF <sub>2</sub>	
75		-1457,609	,700		84,91
	29	254,394	43,058	CaF <sub>2</sub>	87,38

	AS	Blende	,000		87,38
5		-217,033	9,211		
	30	-162,604	12,000	BaF <sub>2</sub>	
		-511,982	32,352		89,88
10	31	-179,731	19,652	CaF <sub>2</sub>	
		-150,853	1,959		83,87
15	32	357,035	16,035	CaF <sub>2</sub>	92,29
		2402,661	,935		
	33	141,252	27,158	CaF <sub>2</sub>	86,94
20		445,801	,751		
	34	121,230	20,012	CaF <sub>2</sub>	75,94
		251,005	,750		
25	35	89,189	18,534	CaF <sub>2</sub>	62,04
		183,720	7,397		
30	36	490,596	13,526	CaF <sub>2</sub>	58,00
		255,332	,750		48,00
	37	77,348	8,959	CaF <sub>2</sub>	39,69
35		53,255	7,818		
	38	115,034	2,770	CaF <sub>2</sub>	30,44
		27,832	1,250		
40	39	27,548	14,863	CaF <sub>2</sub>	22,66
		193,984	2,347		
45	P	∞	1,211	CaF <sub>2</sub>	18,16
	IM	∞			17,43
50					
55					

Element	Kurvenmungsradius	Dicke	Material
---------	-------------------	-------	----------

	<i>C<sub>6</sub></i>	17.3833	
5	3 -134.14624	9.8881	CAF2.
	3 -195.6789	.7000	
	4 -256.1548	19.3163	CAF2.
	5 -215.7111	.7000	
	5 -1185.4146	12.7743	CAF2.
	7 -266.9759	.7000	
	8 -768.1673	17.0432	CAF2.
	9 -326.8752	.7000	
10	10 -201.3829	20.5243	CAF2
	11 -1127.2372 A	.7000	
	12 -194.8406	19.7431	CAF2.
	13 -161.5380	29.2265	
	14 -439.7364	7.0000	CAF2
15	15 -157.9775	22.6930	
	16 -211.6271	7.1822	CAF2
	17 -176.9514	.7259	
	19 -205.5616	7.0000	NAF
	19 -207.9612	36.0232	
	20 -119.6353	7.2429	NAF
20	21 -413.0417 A	10.3725	
	22 -218.9613	19.5719	CAF2
	23 -153.1211	.7433	
	24 -1578.0689	38.5556	CAF2.
	25 -171.3517	14.2594	
	25 -390.5431	55.0613	CAF2
	27 -340.4367	1.0036	
25	28 -170.6572	41.3451	CAF2
	29 -2149.7419	.7000	
	30 -179.2959	13.9028	CAF2
	31 -122.0160	35.7853	
	32 -451.7398	7.0000	NAF
	33 -181.5824	30.6167	
30	34 -161.3435	7.0000	NAF
	35 -163.5622	41.2995	
	36 -111.4273	7.1223	NAF
	37 -735.5475	19.4954	
	38 -304.5519	18.3054	CAF2
	39 -195.3438	.7785	
35	40 -1945.5147	29.2366	CAF2
	41 -231.5183	.8557	
	42 -622.3305	42.0816	CAF2
	43 -617.5579	.0001	
		2.8420	
	<i>A<sub>3</sub></i>		
40	45 -856.7969	32.9647	CAF2
	46 -609.0358	.8543	
	47 -328.6241	36.3550	CAF2
	48 -810.7543	33.1869	
	49 -246.7339	9.3143	NAF
	50 -511.0465	16.0969	
	51 -342.1675	18.5954	CAF2
45	52 -240.4190	.9015	
	53 -142.3229	36.3765	CAF2
	54 -358.3715	2.9566	
	55 -131.5538	23.5624	CAF2
	56 -257.3044	16.9366	
	57 -1240.0410 A	10.0142	NAF
	58 -269.2267	.7289	
50	59 -113.1907	23.1921	CAF2
	60 -47.2585	2.3140	
	61 -45.5346	30.1367	CAF2
	62 -354.0845	45.8342	
	M		

Tabelle 2

ASPHÄRIEISCHE KONSTANTEN

21 A C<sub>1</sub> -1563.088E+03 C<sub>2</sub> -14048.141E-07 C<sub>3</sub> -22009617E-11 C<sub>4</sub> -29916689E-16 C<sub>5</sub> -27054223E-19  
 C<sub>6</sub> -37664501E-23 C<sub>7</sub> -476446012E-27 C<sub>8</sub> -13628853E-07 C<sub>9</sub> -15590312E-11 C<sub>10</sub> -18114368E-19  
 21 A C<sub>1</sub> -95744229E+00 C<sub>2</sub> -2250/210E-11 C<sub>3</sub> -22291310E-27 C<sub>4</sub> -2224733E-23 C<sub>5</sub> -23291310E-27  
 C<sub>6</sub> -2024733E-23 C<sub>7</sub> -23291310E-27 C<sub>8</sub> -80987234E-13 C<sub>9</sub> -2218930fE-16 C<sub>10</sub> -16469029E-20  
 57 A C<sub>1</sub> -00000000E+00 C<sub>2</sub> -46722013E-08 C<sub>3</sub> -00000000E+00 C<sub>4</sub> -00000000E+00 C<sub>5</sub> -00000000E+00

Tabelle 3a

Abbezahlen			
	Wellenlänge	193,63 nm	157,63 nm
5	LiF	1344,27	674,56
10	CaF <sub>2</sub>	1024,36	436,94
15	SrF <sub>2</sub>	954,39	391,89
	BaF <sub>2</sub>	807,43	344,42
	SiO <sub>2</sub>	714,96	274,61
	NaF	705,92	242,51
	KF	648,04	184,19

## Definition

20

$$\frac{v}{193} = \frac{n 193,304 - 1}{n 193,304 - n 193,804}$$

25

$$\frac{v}{157} = \frac{n 157,63 - 1}{n 157,63 - n 158,13}$$

30

Tabelle 3b

Dispersionsvergleich 157 nm			
	Flint	Kron LiF	Kron CaF <sub>2</sub>
35	CaF <sub>2</sub>	1,549	-
	SrF <sub>2</sub>	1,721	1,115
	BaF <sub>2</sub>	1,959	1,269
40	NaF	2,782	1,802
	KF	3,662	2,372

## Patentansprüche

45 1. Objektiv mit Linsen aus mindestens zwei verschiedenen Kristallen.

2. Objektiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Linsen aus mindestens zwei verschiedenen Fluoriden, insbesondere aus CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, LiF, NaF, KF bestehen.

50 3. Objektiv nach Anspruch 1 oder 2 mit zusätzlichen Linsen aus glasartigem Material, insbesondere Quarzglas oder amorphem BeF<sub>2</sub>.

4. Projektionsobjektiv der Mikrolithographie, korrigiert für die Beleuchtung mit einem F<sub>2</sub>-Excimer-Laser bei 157 nm, dadurch gekennzeichnet, daß es rein refraktiv ist und Linsen aus BaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, NaF, LiF oder KF enthält.

55 5. Projektionsobjektiv nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als weiteres Kristall-Linsenmaterial CaF<sub>2</sub> eingesetzt ist.

6. Projektionsobjektiv nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß einzelne Negativlinsen aus BaF<sub>2</sub> oder SrF<sub>2</sub> oder NaF gefertigt sind.
7. Projektionsobjektiv nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß alle Positivlinsen und einzelne Negativlinsen aus CaF<sub>2</sub> gefertigt sind.
8. Projektionsobjektiv nach mindestens einem der Ansprüche 4 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die bildseitige numerische Apertur über 0,5, vorzugsweise über 0,6, beträgt.
10. Refraktives Projektionsobjektiv der Mikrolithographie, korrigiert für die Beleuchtung mit Wellenlängen unter 360 nm, enthaltend Linsen aus Quarzglas, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine der beiden der Bildebene des Objektivs nächsten Linsen aus Kristall, vorzugsweise CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> oder BaF<sub>2</sub>, ausgeführt ist.
15. Objektiv nach Anspruch 3 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß es ein mikrolithographisches Projektionsobjektiv, korrigiert für die Laser-Beleuchtung mit einer Wellenlänge unter 360 nm, ist und die meisten Linsen aus Quarzglas, mehrere positive Linsen vorzugsweise in Blendennähe, zur Achromatisierung aus CaF<sub>2</sub> und eine oder mehrere objektseitige Linsen zum Verhindern des Compaction-Einflusses aus BaF<sub>2</sub> oder einem anderen Fluorid, insbesondere SrF<sub>2</sub>, gefertigt sind.
20. Projektionsobjektiv der Mikrolithographie mit einer Arbeitswellenlänge von 100 - 180 nm mit Linsen aus mindestens zwei der Kristall-Materialien CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, LiF, NaF, SrF, KF oder des amorphen BeF<sub>2</sub>.
25. Projektionsobjektiv der Mikrolithographie, ausgeführt als katadioptrisches Objektiv mit einer Arbeitswellenlänge von 100 - 130 nm enthaltend Linsen aus LiF und/oder amorphem BeF<sub>2</sub>.
25. Achromat-Linsengruppe bestehend aus aneinander angesprengten Linsen aus verschiedenen Fluoriden, insbesondere NaF und LiF oder CaF<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub>.
30. Projektionsobjektiv mit mindestens einer Achromat-Linsengruppe nach Anspruch 13.
30. Objektiv nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Linse eine asphärische Fläche aufweist.
35. Objektiv nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß Linsen eine Dünnenschicht-Entspiegelung aus MgF<sub>2</sub> und/oder LaF<sub>3</sub> tragen.
35. Projektionsbelichtungsanlage mit 157 nm Lichtquelle und refraktivem Projektionsobjektiv.
40. Projektionsbelichtungsanlage der Mikrolithographie
  - mit einer Lichtquelle, enthaltend einen Excimer-Laser mit 100 - 160 nm, vorzugsweise 100 - 150 nm Wellenlänge,
  - mit einem Beleuchtungssystem, enthaltend refraktive optische Elemente aus einem oder mehreren Fluoriden, insbesondere Alkali- oder Erdalkalifluoriden,
  - 45. - einem Retikel-Positionier- und Bewegungssystem
  - mit einem Projektionsobjektiv mit Linsen aus mindestens zwei der Kristall-Materialien CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, LiF, NaF, SrF, KF oder des amorphen BeF<sub>2</sub>,
  - mit einem Objekt-Positionier- und Bewegungssystem
50. Projektionsbelichtungsanlage, insbesondere nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Projektionsobjektiv nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 15 ausgeführt ist.
55. Projektionsbelichtungsanlage nach mindestens einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie für das Stitching-Verfahren ausgelegt ist.
55. Projektionsbelichtungsanlage nach mindestens einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß ein Excimer-Laser mit 109, 126, 134, 146 oder 157 nm Wellenlänge als Lichtquelle eingesetzt ist.

22. Verfahren zur Herstellung mikrostrukturierter Bauteile, bei dem ein mit einer lichtempfindlichen Schicht versehenes Substrat mittels einer Maske und einer Projektionsbelichtungsanlage nach mindestens einem der Ansprüche 17 bis 21 durch ultraviolettes Laserlicht belichtet wird und einer Abbildung eines auf der Maske enthaltenen Musters strukturiert wird.

5

23. Objektiv nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einer Zerstreuungslinse ein Material eingesetzt ist, dessen Brechungsindex niedriger ist als der durchschnittliche Brechungsindex der in den Sammellinsen verwendeten Materialien.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

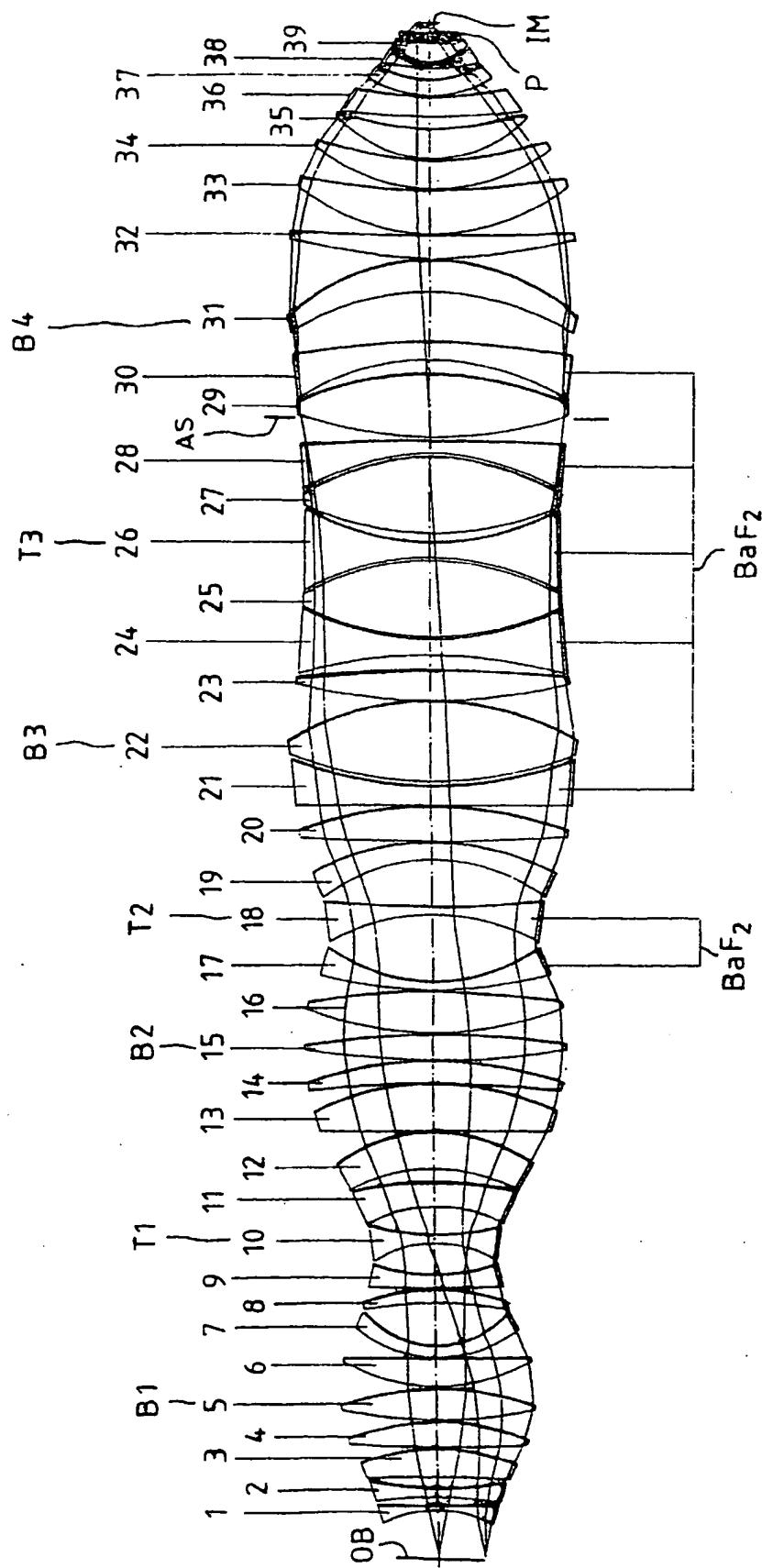
FIG. 1

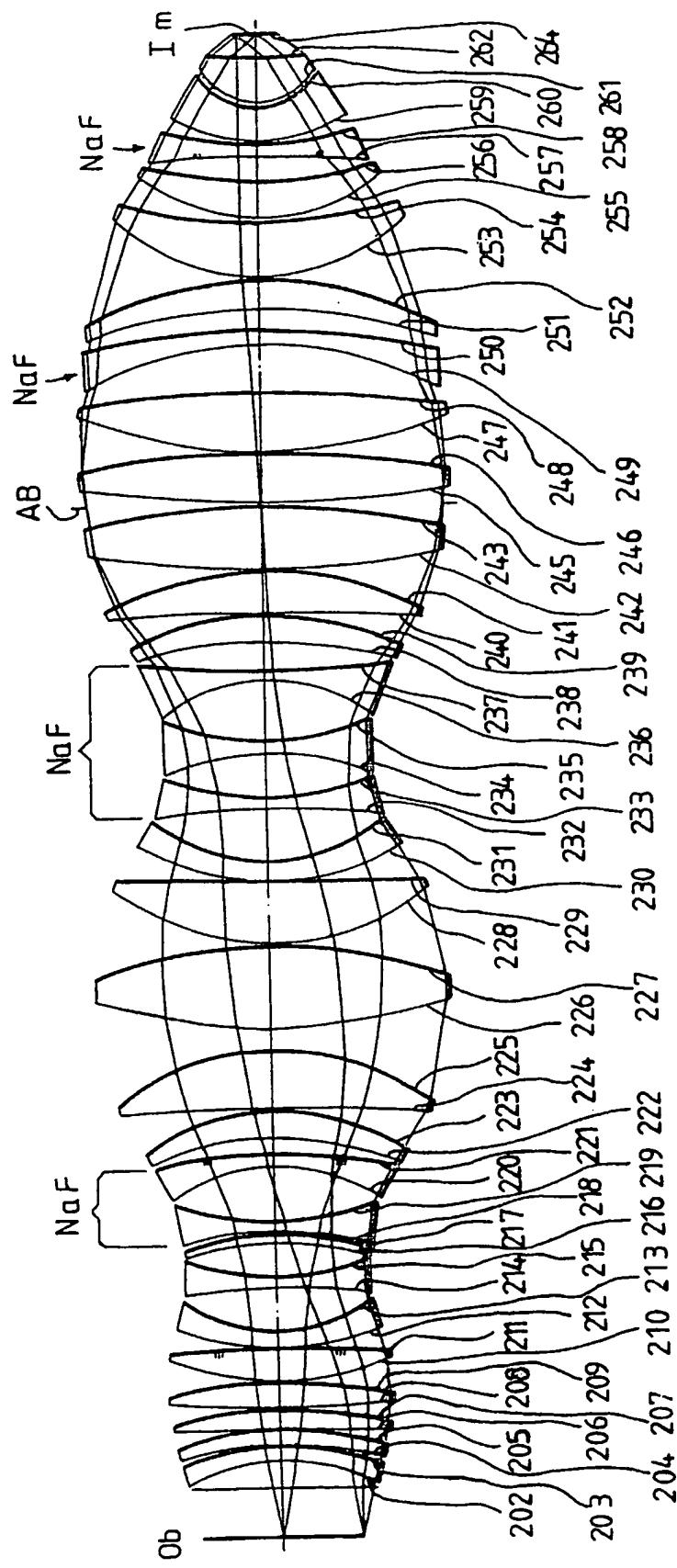
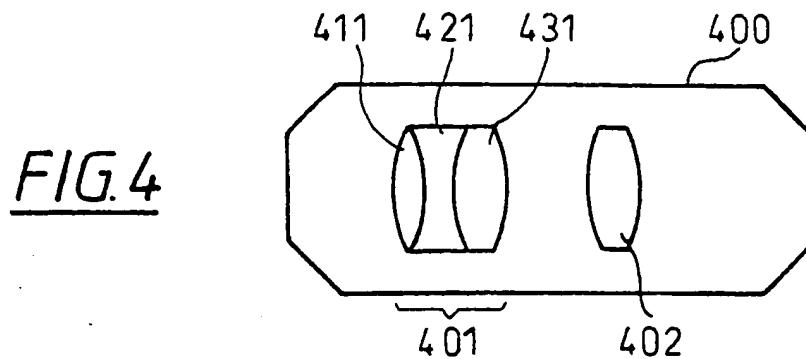
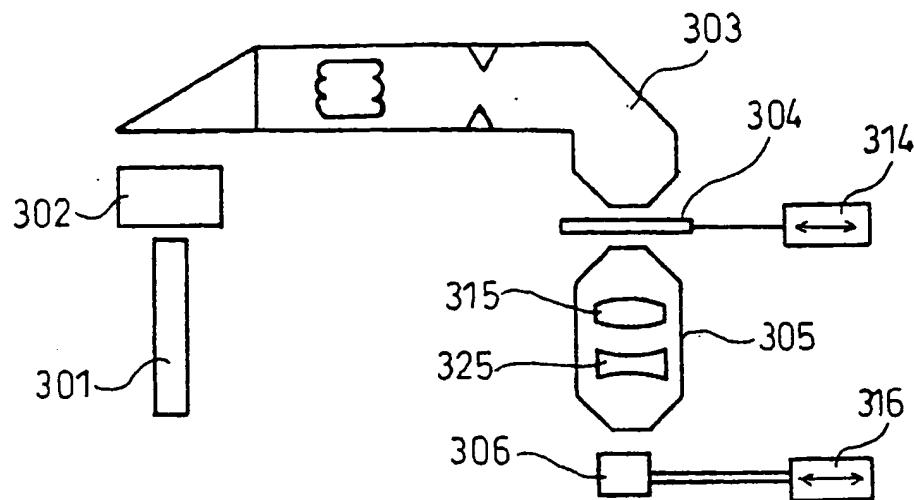
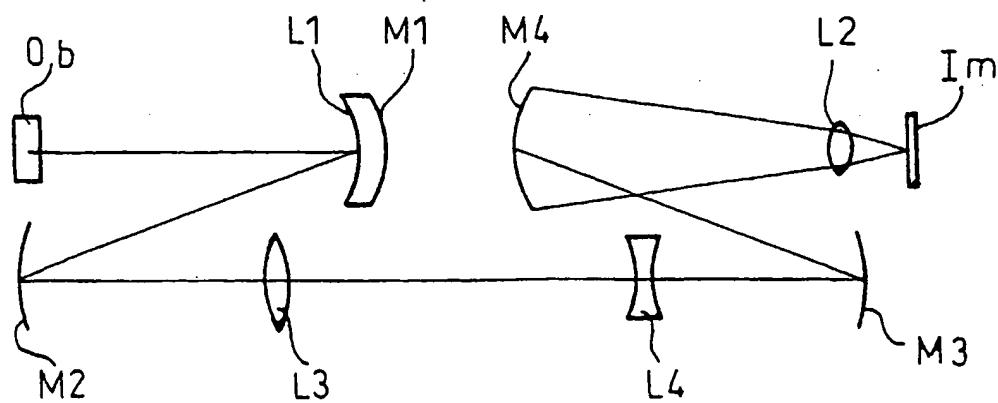
FIG. 2

FIG. 3FIG. 5

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 006 373 A3

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:  
02.08.2000 Patentblatt 2000/31

(51) Int. Cl.?: G02B 1/02, G03F 7/20,  
G02B 13/14, G02B 17/08

(43) Veröffentlichungstag A2:  
07.06.2000 Patentblatt 2000/23

(21) Anmeldenummer: 99121434.7

(22) Anmeldestag: 28.10.1999

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 29.06.1999 DE 19929701  
30.11.1998 DE 19855158  
27.02.1999 DE 19908544

(71) Anmelder:  
• Carl Zeiss  
89518 Heidenheim (Brenz) (DE)  
Benannte Vertragsstaaten:  
DE FR NL  
• Carl-Zeiss-Stiftung trading as Carl Zeiss  
89518 Heidenheim (Brenz) (DE)  
Benannte Vertragsstaaten:  
GB

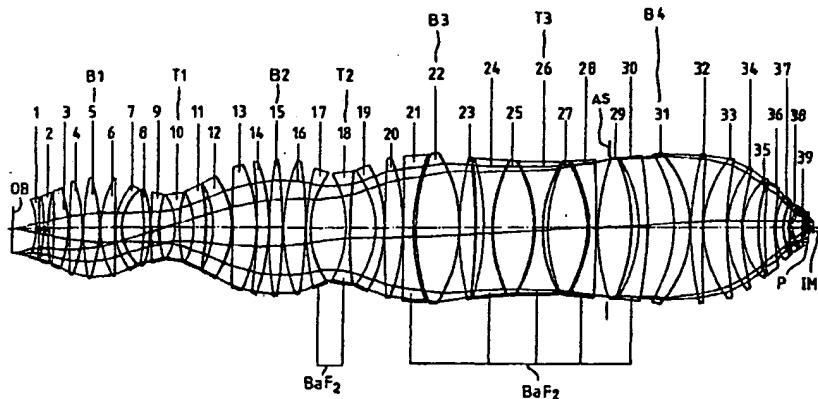
(72) Erfinder: Schuster, Karl-Heinz  
89551 Königsbronn (DE)

### (54) Objektiv mit Kristall-Linsen und Projektionsbelichtungsanlage der Mikrolithographie

(57) Ein Objektiv mit Linsen aus zwei verschiedenen Kristallen, insbesondere CaF<sub>2</sub> und BaF<sub>2</sub>, eignet sich besonders als refraktives Projektionsobjektiv der Mikrolithographie bei 157 nm. Derartige Projektionsobjektive für 193/248 nm mit Quarzglas und Achromatisierung mit CaF<sub>2</sub> werden mit BaF<sub>2</sub> Compaction-resistant.

Mit anderen Fluoriden und teilweise katadioptrischen Objektiven werden Mikrolithographie-Projektionsbelichtungsanlagen im Wellenlängenbereich 100 - 200 nm möglich.

FIG. 1



EP 1 006 373 A3



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 99 12 1434

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSEFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)
X	US 5 142 409 A (HANZAWA TOYOHARU ET AL) 25. August 1992 (1992-08-25) * Spalte 4, Zeile 45 - Spalte 5, Zeile 10; Abbildung 2; Beispiel 2 * * Spalte 1, Zeile 53 - Spalte 2, Zeile 9 *	1-3	G02B1/02 G03F7/20 G02B13/14 G02B17/08
X	US 5 305 138 A (FREEDENBERG CANDACE J ET AL) 19. April 1994 (1994-04-19)	1-3	
A	* Spalte 1, Zeile 27-60; Abbildungen 1,2A *	10	
	* Spalte 3, Zeile 26-29 *		
X	US 5 040 882 A (MARKLE DAVID A) 20. August 1991 (1991-08-20)	1-3, 11, 13, 14, 18-22	
A	* Spalte 3, Zeile 41 - Spalte 4, Zeile 20; Abbildungen 3A-C *	10, 15, 16, 18	
X	US 5 781 336 A (COON BRYAN ET AL) 14. Juli 1998 (1998-07-14)	1	
A	* Spalte 2, Zeile 23-63; Abbildung 2; Tabellen 2,5 *	13, 14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.)
A	US 5 717 518 A (CHUANG YUNG-HO ET AL) 10. Februar 1998 (1998-02-10) * Spalte 4, Zeile 3 - Spalte 5, Zeile 30; Abbildung 1 *	10, 18-23	G02B G03F
X	DE 845 415 C (HASENMILLER R) * Seite 1, Zeile 4-11 * * Seite 2, Zeile 81-88; Beispiele 1-3 *	1 4, 12	
X	EP 0 857 985 A (ZEISS CARL ; ZEISS STIFTUNG (DE)) 12. August 1998 (1998-08-12) * Spalte 2, Zeile 31-55; Abbildung 1 *	4-6, 17 -/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchierterort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	31. Mai 2000	Casse, M	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument R : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Verdienstlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSEFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CLT)						
D, X	DD 222 426 A (ZEISS JENA VEB CARL) 15. Mai 1985 (1985-05-15) Ganze Dokument	4							
X	WO 98 43135 A (HERAEUS QUARZGLAS ; FUJINOKI AKIRA (JP); NISHIMURA HIROYUKI (JP); S) 1. Oktober 1998 (1998-10-01) * Seite 5, Zeile 3 - Seite 7, Zeile 12; Anspruch 1; Abbildung 1 *	9							
E	EP 0 964 307 A (NIPPON KOGAKU KK) 15. Dezember 1999 (1999-12-15) * Seite 40, Zeile 9-23 *	12							
X	EP 0 809 125 A (ZEISS CARL) 26. November 1997 (1997-11-26) * Seite 6, Spalte 18-21; Abbildung 1 *	12							
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.CLT)						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="padding: 2px;">Rechercheort</td> <td style="padding: 2px;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="padding: 2px;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">MÜNCHEN</td> <td style="padding: 2px;">31. Mai 2000</td> <td style="padding: 2px;">Casse, M</td> </tr> </table>				Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	MÜNCHEN	31. Mai 2000	Casse, M
Rechercheort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
MÜNCHEN	31. Mai 2000	Casse, M							
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überlappendes Dokument							
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichttechnische Überarbeitung P : Zwischenliteratur									

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 99 12 1434

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

31-05-2000

im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5142409	A	25-08-1992	JP	3010365 B	21-02-2000
			JP	4019609 A	23-01-1992
US 5305138	A	19-04-1994	JP	6082692 A	25-03-1994
US 5040882	A	20-08-1991	US	4964705 A	23-10-1990
			EP	0528969 A	03-03-1993
			WO	9118312 A	28-11-1991
			EP	0368261 A	16-05-1990
			JP	2181717 A	16-07-1990
US 5781336	A	14-07-1998	FR	2741725 A	30-05-1997
			GB	2307757 A, B	04-06-1997
US 5717518	A	10-02-1998	DE	19731291 A	29-01-1998
			GB	2315562 A	04-02-1998
			JP	10177139 A	30-06-1998
			US	5956174 A	21-09-1999
			US	5999310 A	07-12-1999
DE 845415	C		KEINE		
EP 0857985	A	12-08-1998	DE	19704936 A	13-08-1998
			JP	10239501 A	11-09-1998
DD 222426	A	15-05-1985	DD	222426 B	13-06-1996
WO 9843135	A	01-10-1998	JP	10270351 A	09-10-1998
			JP	10270352 A	09-10-1998
			EP	0901650 A	17-03-1999
EP 0964307	A	15-12-1999	JP	11352404 A	24-12-1999
			JP	2000003851 A	07-01-2000
			JP	2000010005 A	14-01-2000
EP 0809125	A	26-11-1997	DE	19616922 A	30-10-1997
			JP	10048526 A	20-02-1998
			US	5880891 A	09-03-1999

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

European Patent Application No. 1 006 373 A2

VS 6683729

---

Job No.: 1035-79485

Ref. No.: SP00-049 (EFM)

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company  
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

EUROPEAN PATENT OFFICE  
EUROPEAN PATENT APPLICATION NO. 1 006 373 A2

Int. Cl.<sup>7</sup>: G02B 1/02  
G03F 7/20  
G02B 13/14

Filing No.: 99121434.7

Filing Date: October 28, 1999

Publication Date: June 7, 2000  
Patent Bulletin 2000/23

Designated Contracting States: AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,  
FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC,  
NL, PT, SE

Designated Extension States: AL, LT, LV, MK, RO, SI

Priority

Date:	June 29, 1999
Country:	DE
No.:	19929701

Date:	November 30, 1998
Country:	DE
No.:	19855158

Date:	February 27, 1999
Country:	DE
No.:	19908544

OBJECTIVE WITH CRYSTAL LENSES AND PROJECTION EXPOSURE SYSTEM FOR  
MICROLITHOGRAPHY

Applicant: Carl Zeiss  
89518 Heidenheim (Brenz) (DE)  
Designated Contracting States: DE,  
FR, NL

Carl Zeiss Foundation trading as  
 Carl Zeiss  
 89518 Heidenheim (Brenz) (DE)  
 Designated Contracting States: GB

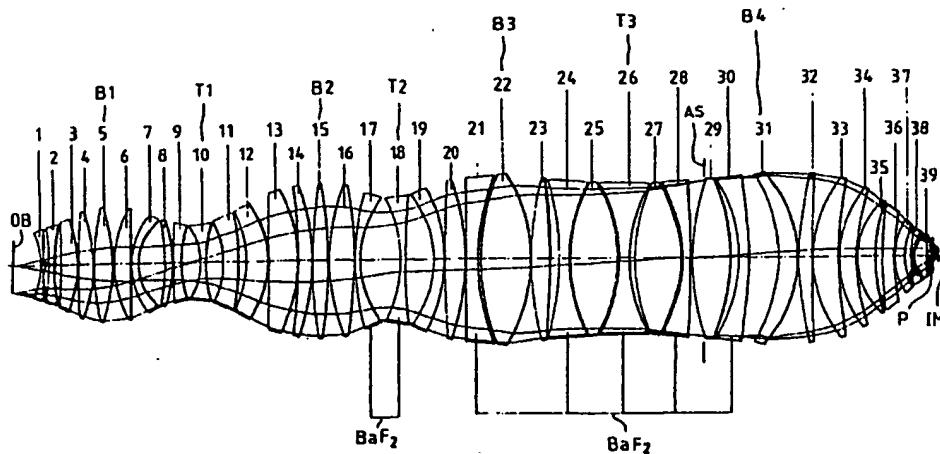
Inventor:

Karl-Heinz Schuster  
 89551 Königsbronn (DE)

**[Abstract]**

An objective with lenses made out of two different crystals, especially  $\text{CaF}_2$  and  $\text{BaF}_2$ , is especially suitable as a refractive projection objective for microlithography at 157 nm. Such projection objectives for 193/248 nm with quartz glass and achromatization with  $\text{CaF}_2$  become compaction resistant with  $\text{BaF}_2$ . Microlithography projection exposure systems in the 100-200 nm wavelength range become possible using other fluorides and partially catadioptric objectives.

FIG. 1



**[0001]**

The invention pertains to an objective with crystal lenses. Such objectives have been known for over one hundred years in the form of apochromat microscope objectives from Carl Zeiss with fluorspar ( $\text{CaF}_2$ ) lenses.

**[0002]**

Refractive projection objectives for microlithography in the DUV at a wavelength of 248 or 193 nm have been produced recently, whereby these contain lenses made out of quartz glass and CaF<sub>2</sub>.

**[0003]**

An optical system is known from DD 222 426 B5 with optical glasses and a BaF<sub>2</sub> single crystal as the optical media and this system can be used for wavelengths from 150 to 10<sup>4</sup> nm. The embodiment is a planapoachromat for 480 to 800 nm with several different glasses and BaF<sub>2</sub>.

**[0004]**

The choice of material for UV microlithography objectives—with a center wavelength of 248 nm—has been described by G. Roblin, J. Optics (Paris), 15 (1984) pp. 281-285.

The result was that only combinations of quartz glass and CaF<sub>2</sub> or LiF are classified as usable.

**[0005]**

Fluorides, such as CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> and LiF, are described by U. Behringer, F+M (München) 107 (1999), 57-60 as being suitable for 157 nm microlithography, with reservations because of the birefringence of MgF<sub>2</sub> and because of working with LiF.

**[0006]**

In K.F. Walsh et al., SPIE Vol.774 (1987), 155-159, inter alia, excimer lasers for wavelengths of 248, 193 and 157 nm are proposed, and quartz glass, CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> and MgF<sub>2</sub> are designated as the only usable lens materials for 248 nm. Quartz glass is expected to be the only usable material for wavelengths below 248 nm.

**[0007]**

US 5,031,977 describes a 1:1 catadioptric projection objective for microlithography at 248 nm that contains a concave mirror, a quartz glass lens, an LiF lens and two deflecting prisms made out of CaF<sub>2</sub>. Arguments regarding the choice of materials are given just as little attention as information regarding modifications to the specific construction.

**[0008]**

However, the absorption edge of quartz glass is located close to 157 nm. CaF<sub>2</sub> still transmits at 157 nm so it is usable, but it has dispersion characteristics that are too high for a pure

$\text{CaF}_2$  objective for microlithography, even for a spectrally compressed  $\text{F}_2$  excimer laser. Thus objectives for wavelengths below 193 nm have become known thus far only in the form of catadioptric systems—compare DE 196 39 586 A by the same inventor and applicant, and US Prov. Appln. Ser. No. 60/094,579 of July 29, 1998 by the same applicant—or catoptric systems—compare US 5,686,728. In this connection, US 5,686,728 indicates a pure mirror objective for VUV microlithography using e.g. 126 nm, 146 nm or 157 nm excimer lasers.

[0009]

The problem for the invention is to indicate an alternative concept for an objective with a material composition that opens up new usage possibilities, especially for microlithography at low wavelengths.

[0010]

This problem is solved by an objective in accordance with Claim 1, a projection objective for microlithography in accordance with Claims 4 or 9, 11, 12, and a projection exposure system in accordance with Claims 16, 17 or 18. Advantageous embodiments are the subject of the subordinate Claims 2, 3, 5-8, 10, 14-16, 19-21, and 23.

[0011]

A partial aspect is indicated by Claim 13.

[0012]

A process for the manufacture of micro-structured components in accordance with Claim 22 provides for the situation where a substrate, which has been provided with a photosensitive layer, is exposed to ultraviolet light through a mask and a projection exposure system in accordance with at least one of the Claims 17 through 21—and thus through an objective in accordance with one of the preceding claims—and is structured, optionally after development of the photosensitive layer, in accordance with a pattern on the mask.

[0013]

The invention starts from the knowledge that novel objective properties can be provided as a result of using two different crystals in one objective. The possibility of achromatization at low wavelengths, at which every known glass, including quartz glass, absorbs strongly, forms part of this in particular. The reservations against  $\text{BaF}_2$  in microlithography pertain to 248 nm and quartz glass as the partner.

[0014]

Alkali metal halides and alkaline earth halides, specifically their fluorides—as is also the case with other fluorides—are known as optical materials. Their sometimes difficult material properties up to now have led to the situation where their superb transmission properties in the low UV have been exploited only in a preliminary manner. It has been shown in accordance with the invention that optical microlithography can be extended downward to a wavelength of approximately 100 nm with these and similar materials.

[0015]

A pair of materials for the achromatization of 157 nm optical systems can be indicated first by the pairing of two fluoride crystals, especially  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ , or  $\text{KF}$  and also of mixed crystal fluorides. As documented in the prior art, these materials are already known in the manufacture of optical systems. In accordance with Claim 6, barium fluoride, strontium fluoride, or sodium fluoride is preferably used in this connection for negative lenses, namely only for individual lenses, because that can suffice. In accordance with Claim 7, calcium fluoride can be used not only for positive lenses, but also for the remaining negative lenses.

[0016]

In accordance with Claim 8, it is especially advantageous if numerical apertures above 0.5 are achieved, whereby this also applies to 157 nm. The following example with a numerical aperture of 0.8 documents this clearly. The resolution advantage of EUV microlithography through approximately 1/10 of the wavelength is thereby partially compensated since approximately three times the numerical aperture is achieved. However, the resolution can be almost doubled, namely 109 nm compared to 193 nm, since the NA level is maintained. The ten-fold wavelength relative to EUVL has drastic advantages for working accuracy.

[0017]

The stitching process (line-wise exposure of the chip) in accordance with Claim 20, which has recently entered discussions in microlithography for very low wavelengths, permits size-reduced image fields in the form of rectangles with a moderate aspect ratio and hence ensures drastic size-reduction of the objectives. The latter drastically eases the manufacturing problems for lens crystals.

[0018]

A completely different embodiment of the invention has, surprisingly, been found in accordance with Claims 9 and 10.

In the case of DUV microlithography at 248 nm or 193 nm during long-term operation, an aging process designated as "compaction" takes place in quartz glass, wherein the material is exposed, and the refractive index and lens shape are altered as a consequence. This naturally worsens the imaging performance of the objective. In addition to compensation by adjustable components, it is known that the most highly stressed and affected lenses that face the image can be manufactured from crystal, preferably CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> or BaF<sub>2</sub>, instead of quartz glass, whereby these are significantly more stable to UV irradiation.

[0019]

Patent Application DE 19855157.6 by the applicant on the same filing date contains several embodiments with such use of calcium fluoride lenses, whereby these embodiments are to form part of the disclosure of this application as well.

[0020]

In accordance with Claim 9, BaF<sub>2</sub>, like SrF<sub>2</sub>, has the advantage at this point—though this is a disadvantage in the field of achromatization—that it is significantly less distinguishable from quartz glass than CaF<sub>2</sub> in terms of optical properties (compare Roblin in the cited reference). The design modifications of a projection objective when exchanging quartz glass for BaF<sub>2</sub> lenses or SrF<sub>2</sub> lenses are therefore minimal in the vicinity of the image. The projection objective is optimized in this way by the use of two crystalline materials—CaF<sub>2</sub> for achromatization and BaF<sub>2</sub> or SrF<sub>2</sub> to combat compaction.

[0021]

Depending on the aperture and the size of the image field, laser bandwidths down to below 0.1 pm would be necessary for a 157 nm objective that is purely refractive and made out of one material, i.e. CaF<sub>2</sub>.

[0022]

It is not to be expected that these values can be achieved simply when changing from 193 to 157 nm. Everything again becomes more demanding: material transparency, layer availability, gratings for the laser components.

[0023]

In accordance with the invention, a material has been found, namely BaF<sub>2</sub>, that is transparent at 157 nm and that is isotropic and that features a markedly higher dispersion at 157

nm than  $\text{CaF}_2$  and that can be used as a supplement for the achromats.  $\text{BaF}_2$  absorbs completely starting at approximately 130 nm. The vicinity of the absorption edge at 157 nm is responsible for the rapid profile of the change in refractive index (strong dispersion) at 157 nm. Corresponding features apply to other fluorides such as  $\text{SrF}_2$ .

[0024]

Achromatization by the combination of  $\text{CaF}_2$  and quartz glass has been established at 193 nm.  $\text{BaF}_2$  has only an insignificantly higher dispersion than  $\text{CaF}_2$  and, in terms of dispersion, it is located, so to say, uselessly between the dispersion of  $\text{CaF}_2$  and quartz glass.

[0025]

The situation is changed at 157 nm since quartz glass exhibits increased absorption. In accordance with previous general thought, there are no suitable partners for  $\text{CaF}_2$  in order to achieve achromatization.

[0026]

This is not the case: the dispersion separation between  $\text{CaF}_2$  and  $\text{BaF}_2$  at 157 nm is indeed smaller than that between  $\text{CaF}_2$  and quartz glass at 193 nm, but it can still be partially achromatized very effectively with moderate use of  $\text{BaF}_2$  to a similar level as at 193 nm, e.g. 50% longitudinal color error reduction.

[0027]

For reasons of cost, availability and material properties, only partial achromatization is generally carried out at 193 nm in order to minimize the volume of used  $\text{CaF}_2$ . At 157 nm, one wants to minimize the partner  $\text{BaF}_2$  in terms of volume since it has a higher specific gravity and, as a result,  $\text{BaF}_2$  lenses deform more intensely due to gravity.

[0028]

At 193 nm, one would like to make everything out of quartz glass as much as possible, and, at 157 nm, one would like to make everything out of  $\text{CaF}_2$  as much as possible. Since the number of positive lenses is significantly greater in the refractive lithography objective than the number of negative lenses, it would be advantageous if the quartz glass had low dispersion at 193 nm. However, the situation is the other way round:  $\text{CaF}_2$  has the lower dispersion and cannot or, as the case may be, should not be used in all the positive lenses. Thus the positive lenses are made from quartz glass and this depresses the degree of achromatization.

**[0029]**

At 157 nm, it is also desirable that the preferred material, CaF<sub>2</sub> here, should have a lower dispersion than the partner.

**[0030]**

This is the case with BaF<sub>2</sub> at 157 nm, which is in contrast to 193 nm. Almost all lenses, certainly all positive lenses, can be made out of crown material, namely CaF<sub>2</sub>. A few negative lenses are made out of BaF<sub>2</sub> or, alternatively, out of SrF<sub>2</sub> because it is qualitatively similar to BaF<sub>2</sub>.

**[0031]**

Naturally, the above statements also apply to lenses in a catadioptric objective, especially to refractive sub-objectives that are used in this regard. Thus the objective in accordance with the invention can also be catadioptric. An important feature is that the lenses—and not merely the auxiliary optical elements such as deflecting prisms or plane plates—are made out of crystal.

**[0032]**

If one wants to carry out lithography at a shorter wavelength than 157 nm with a very high numerical aperture at the same time, then an abundance of previously known problems are encountered in intensified form. First of all, one must realize that a suitable bandwidth and initial power output from the light source can be expected only at excimer laser wavelengths. The spectra of noble gases are also emitted at approximately 60 nm, but these are very broadband in nature and are thus usable only in pure mirror systems. Until now, pure mirror systems with a really extended field between 10 and 26 mm have not had an aperture that is larger than NA = 0.6.

**[0033]**

Excimer lasers can be operated at the following wavelengths below 157 nm:

NeF	109 nm
Ar <sub>2</sub>	126 nm
ArKr	134 nm
Kr <sub>2</sub>	147 nm

[0034]

A known candidate for the material question is CaF<sub>2</sub>, that has very good transmission at 134 and 147 nm. Catadioptric objectives with exclusively CaF<sub>2</sub> as the lens material are conceivable for 134 and 147 nm and therefore represent nothing new. If one wants to obtain refractive objectives with more aperture, such as 0.80/0.85/0.90, then the wavelength of 147 nm results from the material system indicated above for 157 nm: positive lenses comprising predominantly CaF<sub>2</sub> and some negative lenses comprising BaF<sub>2</sub>. Since the absorption edge of BaF<sub>2</sub> is located at approximately 134.5 nm, one is still approximately 13 nm away from 147 nm. This signifies increased absorption, but it permits easier longitudinal color error correction since BaF<sub>2</sub> now exhibits more intense absorption at 147 nm than at 157 nm, namely with a greater increase than CaF<sub>2</sub> since the absorption edge of CaF<sub>2</sub> is located at 125 nm.

[0035]

In other words: at an equally good bandwidth of the 157 nm and 147 nm lasers, a pair of materials CaF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub> at 147 nm generates a better result in regard to color correction in the case of a purely refractive objective. However, the absorption losses are higher.

[0036]

A pair of materials for the achromatization of purely refractive systems has not been indicated up to now for 134 nm, either. In accordance with the invention, this has been found in the CaF<sub>2</sub>-SrF<sub>2</sub> pair of materials. The distance to the absorption edge of SrF<sub>2</sub> at 130 nm therefore must be classified as being very small. The increased absorption allows the crystal to appear meaningful only for very thin and small negative lenses. Thus such a system becomes realistic only for the smaller image fields, for example a semi-field system (stitching).

[0037]

At 126 nm, CaF<sub>2</sub>, likewise, drops out completely since the distance to its absorption edge amounts to only 1 nm.

[0038]

Known materials such as MgF<sub>2</sub> and LiF remain. MgF<sub>2</sub> is strongly birefringent at 126 nm as well, and it is therefore unsuitable. LiF is transparent at 126 nm, but it is unsuitable for smaller diameters since there is increased radiation stress resulting in impermissible material changes (transmission and refractive index). Even a catadioptric system is not sufficient without material in the region of the highest aperture (in front of the image plane). Thus one would no longer be able to construct a highly open lithography objective with a large field for 126 nm.

[0039]

In accordance with the invention, a further material can now be indicated specifically for the highly stressed main diameter. The configuration at 126 nm comprises a catadioptric lithography objective that consists predominantly of LiF. In the lenses that are stressed with high radiation intensity, however, the material consists of the isotropic amorphous form of BeF<sub>2</sub>. The crystalline form is birefringent, similarly to crystalline quartz. The glassy solidified form—similar to quartz glass—is isotropic in the case of appropriate manufacture. Since BeF<sub>2</sub> is significantly more laser resistant at 126 nm than LiF, it is a suitable material for a few lenses either at a beam concavity or several beam concavities and/or at the end of the objective that faces the image. A small number of BeF<sub>2</sub> lenses is the ultimate goal since BeF<sub>2</sub> must be classified as a strong respiratory poison and a weak contact poison. Production lines, which have mastered the problems of working with poisonous optical components, have existed for a long time for the infrared region. Despite this, it is advantageous to limit the number of BeF<sub>2</sub> lenses to the absolute minimum that is necessary. We are therefore dealing with a refractive or catadioptric lithography objective comprising at least one crystalline fluoride and one glassy fluoride.

[0040]

BeF<sub>2</sub> must be manufactured and processed in an anhydrous manner since it tends to absorb H<sub>2</sub>O and this H<sub>2</sub>O immediately blocks the 126 nm wavelength.

[0041]

The manufacture of BeF<sub>2</sub> under conditions that are especially low in H<sub>2</sub>O content also makes the HeF laser wavelength of 109 nm accessible. The two components, LiF and BeF<sub>2</sub>, in highly pure form permit a 109 nm catadioptric objective.

[0042]

Optical materials with high dispersion are conventionally labeled as (flint) glass and those with low dispersion are conventionally labeled as crown (glass).

[0043]

In accordance with what has been said above, the material combinations that are compactly reproduced below are proposed for the various DUV to VUV wavelengths:

<ul style="list-style-type: none"> <li>- 193 nm:</li> <li>- CaF<sub>2</sub> Kron ①</li> <li>- CaF<sub>2</sub> Kron</li> <li>- LiF +, CaF<sub>2</sub> Kron</li> <li>- LiF +, CaF<sub>2</sub> Kron</li> <li>② CaF<sub>2</sub> und/oder LiF Kron</li> <li>- CaF<sub>2</sub> Kron</li> <li>- CaF<sub>2</sub> Kron</li> <li>- LiF Kron</li> <li>- LiF Kron</li> <li>④ dabei SrF<sub>2</sub> für kleine Durchmesser, da strahlungsbeständiger als NaF</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- LiF +, CaF<sub>2</sub> Kron</li> <li>- LiF +, CaF<sub>2</sub> Kron</li> <li>③ KF Flint</li> <li>KF + SiO<sub>2</sub>-Glas Flint</li> <li>③ KF Flint</li> <li>KF + SiO<sub>2</sub>-Glas Flint</li> <li>NaF, BaF<sub>2</sub>, und/oder SrF<sub>2</sub> Flint</li> <li>② SrF<sub>2</sub> Flint</li> <li>NaF Flint</li> <li>SrF<sub>2</sub> Flint</li> <li>NaF Flint</li> <li>NaF + SrF<sub>2</sub> Flint</li> </ul>
--	---

Key: 1 Crown  
 2 and/or  
 3 Glass  
 4 Thus, SrF<sub>2</sub> for small diameters since it is more radiation resistant than NaF

[0044]

The above-mentioned systems can be antireflection-coated with thin layer systems made out of MgF<sub>2</sub> and LaF<sub>3</sub>. Antireflection systems in the form of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are also suitable for 193 nm.

[0045]

This possibility for antireflection coating is an important prerequisite for the ability to produce multi-component refractive objectives because otherwise an approximately 10% loss due to reflection will occur at each lens surface.

[0046]

No antireflection layers are known for 126 nm and 109 nm, which is an additional reason why, in accordance with Claim 12, catadioptric systems with few lenses (e.g. 3-5) are preferred.

[0047]

In the case of achromatization with LiF and NaF, the possibility presents itself of minimizing the crystal/gas interfaces and hence, likewise, the antireflection layers or, as the case may be, the losses due to reflection in accordance with Claims 13 and 14.

[0048]

The thermal conductivity and the thermal expansion of the two substances are very similar:

Wärmeleitfähigkeit ①	Ausdehnung ②
LiF 4,01 W/m/K	$37,0 \cdot 10^{-6}/\text{C}$
NaF 3,75 W/m/K	$36,0 \cdot 10^{-6}/\text{C}$

Key: 1 Thermal conductivity  
2 Expansion

[0049]

Thus a "cemented element" can be created by a press fit, whereby each cemented element contains one + lens and one - lens, or two + lenses and one - lens. Since the refractive indices of the two crystals are very low and the antireflection treatment is therefore difficult, this formation of cemented elements is especially helpful.

[0050]

In addition to such individual cemented elements, the objective could also consist of CaF<sub>2</sub> lenses as well.

[0051]

Press-fit elements made out of CaF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub> are also possible:

①	Wärmeleitfähigkeit	Ausdehnung ②
CaF <sub>2</sub>	19,71 W/m/K	$18,8 \cdot 10^{-6}/\text{C}$
BaF <sub>2</sub>	11,72 W/m/K	$18,1 \cdot 10^{-6}/\text{C}$

Key: 1 Thermal conductivity  
2 Expansion

[0052]

It is only the excellent thermal conductivities of the crystals relative to the glass materials that allow such a press fit to be safe, especially in the case of differing absorption (and hence heating).

[0053]

Mixed crystals of fluor including those with alkali metals or alkaline earth metals and other elements such as tin, zinc or aluminum are especially suitable as additional crystals. High dispersion and good resistance to light with high transmission in the VUV are hereby selection criteria while avoiding birefringence.

[0054]

Naturally, the statements above also apply to lenses in a catadioptric objective and also, especially, to the refractive sub-objectives that are used in this connection. The objective in accordance with the invention can thus be catadioptric as well. An important feature is that the lenses—and not merely the optical auxiliary elements such as deflecting prisms or plane plates—consist of crystal.

[0055]

The invention will be explained in more detail by means of the drawing, in which

Figure 1 shows a cross-section of the lenses of a 157 nm microlithography projection objective with BaF<sub>2</sub> lenses;

Figure 2 shows a cross-section of the lenses of a 157 nm microlithography projection objective with NaF lenses and aspherical lenses;

Figure 3 shows a qualitative diagram of a projection exposure apparatus for microlithography;

Figure 4 schematically shows a projection objective with a cemented element; and

Figure 5 schematically shows a catadioptric projection objective.

[0056]

Table 1 indicates the data for the embodiment shown in the form of a lens section in Figure 1.

## [0057]

This case deals with a microlithography projection objective for the F<sub>2</sub> excimer laser at 157 nm. As a result of the use of CaF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub> (for the lenses 17, 18, 21, 24, 26, 28, 30) it was possible to achieve a numerical aperture of 0.8 with a bandwidth of 0.5 pm, an image field of 8.0 x 13.0 mm<sup>2</sup> for stitching, a reduction factor of 4.0:1, an object Ob to image Im distance of 1000 mm and a double-sided telecentric system. A further increase in the numerical aperture is definitely possible. The longitudinal color error is reduced by a factor of 3 relative to a pure CaF<sub>2</sub> objective. It still amounts to CHL (500 pm) = 0.095 mm. This factor can be increased even more by additional CaF<sub>2</sub>-BaF<sub>2</sub> pairs of lenses. The total RMS error of the wave front in the image IM is RMS < 13 mλ for all image heights, whereby the significantly reduced wavelength serves as a reference measure for λ.

## [0058]

The refractive indices at the principle wavelength  $\lambda_0 = 157.63$  nm of the F<sub>2</sub> excimer laser and for a 500 pm separation at  $\lambda_1 = 158.13$  nm are

$n_0 = 1.5584$	$n_1 = 1.5571$ for CaF <sub>2</sub>
$n_0 = 1.6506$	$n_1 = 1.6487$ for BaF <sub>2</sub>
$n_0 = 1.5102$	$n_1 = 1.5097$ for SrF <sub>2</sub>
$n_0 = 1.4781$	$n_1 = 1.4474$ for LiF
$n_0 = 1.4648$	$n_1 = 1.4629$ for NaF
$n_0 = 1.5357$	$n_1 = 1.5328$ for KF

## [0059]

An Abbe number (inverse to dispersion) results:

$v_{\text{CaF}_2} = 1219$	$v_{\text{BaF}_2} = 874$	$v_{\text{SrF}_2} = 392$
$v_{\text{LiF}} = 674$	$v_{\text{NaF}} = 242$	$v_{\text{KF}} = 184$ .

## [0060]

At 157 nm, BaF<sub>2</sub> therefore has a 40% higher dispersion than CaF<sub>2</sub>. At 193 nm, by comparison, quartz glass has a 54% higher dispersion than CaF<sub>2</sub>.

## [0061]

The projection objective in accordance with Figure 1 and Table 1 has a total of 39 lenses and a plane parallel closure plate P. Seven negative lenses 17, 18, 21, 24, 26, 28 and 30 are made from BaF<sub>2</sub> for achromatization. The construction is directly related to the design described in the above-mentioned Patent Application DE 19855157.6 not published previously (whose contents will also be part of this patent application).

## [0062]

In the region of the system diaphragm AS, a third waist T3—not strongly constricted—is formed in the case of the lens 26 following the already classical sequence of a bulge B1 at lens 5, waist T1 at lens 10, bulge B2 at lens 15, waist T2 at lens 18 and bulge B3 at lens 22 followed by the bulge B4. The group of lenses 20 through 39 with the double bulge B3, B4 has been especially highly developed.

## [0063]

Several spherically super-correcting air spaces with greater space in the center than at the edge are provided in the region of the diaphragm AS between the lenses 23/24, 26/27 and 29/30, 30/31 as an essential means of correction. This structure restricts the lens diameters in the case of the largest numerical aperture as well. The lens radii that are indicated in Table 1—corresponding to the largest beam heights in each case—show that the lens diameter amounts to a maximum of 190 mm at the bulge B4. The lens diameters are also rather uniformly distributed: all the lens diameters lie between 140 mm and 190 mm from lens 13 in the region of the second bulge B2 to lens 34 near the image IM.

## [0064]

The negative BaF<sub>2</sub> lenses 21, 24, 26, 28, 30 are arranged predominantly in front of the diaphragm AS in classical +− pairs with positive CaF<sub>2</sub> lenses 22, 23, 25, 27, 29 alternating in the region of the double bulge B3, B4, and they are supplemented by two negative BaF<sub>2</sub> lenses 17, 18 in the region of the second waist T2. Thus very effective use of the second crystal material is achieved for achromatization purposes.

## [0065]

The use of two crystal lens materials in accordance with Claim 9 or 10 results on the basis of the objective design, which is known, e.g. from Patent Applications DB 19855108.8 and DB 19855157.6 by the applicant with the same application date and from other sources, by means of the feature that, in the case of a DUV objective (300-180 nm) with predominantly

quartz glass lenses and predominantly CaF<sub>2</sub> lenses that are near the diaphragm and that serve for achromatization, the quartz glass or CaF<sub>2</sub> lenses, corresponding to lenses 39, 38 etc. in Figure 1, that are nearest to the image IM are now replaced by BaF<sub>2</sub> or SrF<sub>2</sub> lenses. The merely slightly different optical properties of BaF<sub>2</sub> and SrF<sub>2</sub> relative to quartz glass require only routine design modifications by means of an optical design program. Naturally, the planar plate P can also meaningfully be made of BaF<sub>2</sub>. If, however it is changed frequently anyway—in the form of an abrasion element and a protection element—then it can also continue to be made out of quartz glass (in the above-mentioned wavelength region).

[0066]

The embodiment in Figure 2 shows a 157 nm full-field scanner projection objective on the basis of CaF<sub>2</sub> lenses that has been achromatized by a total of five negative lenses 218, 219, 220, 221; 232, 233, 234, 235; 236, 237; 249, 250; 257, 258 made out of NaF in the two waists in the diaphragm space and in the converging beam of rays in front of the image plane.

[0067]

In total, three aspherical lens surfaces, 211, 221, 257, of which two are formed on NaF, contribute to good correction using a compact material-saving assembly of the objective.

[0068]

The following are essential parameters of the objective: imaging scale 1:4; image field diameter 27.2 mm for a 8 x 26 mm scanner full field; and a numerical aperture of NA = 0.77 on the side of the image; the RMS image error of the objective is below 16 mλ for all image heights for a laser bandwidth of Δλ = ± 0.2 pm. The longitudinal chromatic aberration for the comparison value Δλ = 500 pm amounts to CHL (500 pm) = 0.153 mm. The individual geometry data are compiled in Table 2. The largest lens diameter is 46 mm for lenses 247, 248.

[0069]

The configuration and use of the aspherical components hereby takes place in accordance with the principles of Patent Application DE 199 22 209.6 of May 14, 1999 by the same inventor and applicant and it will also be regarded as part of the disclosure of this patent application.

[0070]

The projection exposure apparatus for microlithography, which is illustrated schematically in Figure 3, comprises an excimer laser as the light source 301, a device 302 for bandwidth reduction—that can also be integrated into the laser—an exposure system 303 with a

homogenization and field diaphragm device etc., and a mask holder 304 with a positioning and movement device 314. The projection objective 305 in accordance with the invention comprises lenses 315, 325 consisting of different crystals or, as the case may be, different fluorides. The object is mounted on an object holder 306 in the image plane by means of a positioning and movement device 316. In the embodiment of a scanner, the mask and object holders are moved synchronously at speeds that differ in accordance with the imaging scale. Naturally, the devices of the projection exposure apparatus that are not shown here, such as the control and regulation systems, the auto-focusing systems, wafer and mask changing systems, and air-conditioning systems are also part of this embodiment.

[0071]

Figure 4 shows an objective 400 with a "cemented element" 401, i.e. a group of lenses that have been joined together without an air gap, that is held in this low UV region by press fit since a cement/adhesive that is radiation resistant is not available. As stated above such elements with positive LiF lenses and negative NaF lenses are meaningful or, as the case may be, with BaF<sub>2</sub> and CaF<sub>2</sub>. Additional lenses 402 in the objective 400 are then manufactured from CaF<sub>2</sub> or another of the materials mentioned above.

[0072]

Figure 5 schematically shows a catadioptric objective in accordance with the invention in the form in which it is being proposed for lithography at 126 nm or 109 nm.

[0073]

The object Ob is imaged onto the image plane by means of 4 mirrors M1 through M4 and 4 lenses L1 through L4. A lens L1 is combined with the mirror M1 to give a Mangin mirror. This facilitates production and reduces reflection losses and interference due to reflection. The lenses L1, L3, L4, in which the light beam has a large cross section and hence low intensity, are manufactured from LiF. However, the lens L2 that is near to the image and that is used to increase the numerical aperture is exposed to concentrated radiation. Because of its higher radiation resistance, for this case, amorphous BeF<sub>2</sub> is used.

[0074]

Because of absorption and the relatively difficult manufacture using the lens materials, the catadioptric objective should contain only a few lenses, i.e. 1 to 10. Such microlithography projection objectives are known, e.g. for 193 nm: see US 4,701,035 Fig. 12 and US 5,815,310 Fig. 3 with NA = 0.6 and quartz glass as the lens material. Practical embodiments of objectives

in accordance with the invention can be derived from such systems by specifying the optical properties of the newly provided materials.

[0075]

The detailed construction of the other objective assemblies can also be derived basically from existing designs by means of design programs. The refractive index and dispersion of the materials at the operational wavelengths in question are to be used for this purpose.

[0076]

For example, the dispersion curves of

LiF starting from 100 nm,

NaF starting from 150 nm, with extrapolation starting from 130 nm,

and KF starting from 150 nm, with extrapolation starting from 130 nm

are known from the "Handbook of Optics," McGraw-Hill 1995, Ch. 33, Properties of Crystals and Glasses, pp. 33, 64, ref. [125].

[0077]

Information on the absorption edges of BaF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, and LiF<sub>2</sub> [sic] is to be found in GB 1,276,700 in connection with a band-pass filter for 130 nm.

[0078]

Optical constants for the antireflection layers that have been addressed are to be found in e.g. M. Zukic et al. Applied Optics 29 No. 28, Oct. 1980, pp. 4284-4292.

[0079]

The cited literature references are, of course, merely examples. Moreover, the exact optical properties can also be obtained by measuring samples with a UV spectrometer.

[0080]

Table 3a indicates the Abbe numbers  $\nu$  of some fluorides and of quartz glass, for comparison, for the wavelengths of the ArF and F<sub>2</sub> excimer lasers.

[0081]

The ratios of the Abbe numbers, which are indicated in Table 3b for various crown/flint combinations at 157 nm, are derived therefrom. A large ratio signifies a strong color error correction with little flint.

[0082]

Accordingly, the combination of crown LiF and flint KF would be ideal. However, the difficult properties of KF are an argument against this (absorption, sensitivity to water).

[0083]

With crown CaF<sub>2</sub>, however, only the combination with NaF can compete relative to combinations with LiF as crown.

[0084]

Objective assemblies with LiF as crown are thus to be preferred, in combination for example with BaF<sub>2</sub> or NaF, as soon as the manufacture of lenses comprising LiF is comparably readily possible to that for CaF<sub>2</sub> lenses.

[0085]

The use, in accordance with the invention, of crystal lenses also brings about the same advantages in the wavelength region from 100 to 200 nm in the case of catadioptric systems.

[0086]

A projection exposure apparatus with an objective in accordance with the invention corresponds, for example, to the structures that are known from the designated patent applications and other sources, though now with the objective in accordance with the invention.

[0087]

An F<sub>2</sub> excimer laser with moderate expenditure for bandwidth limitation and an adapted exposure system, e.g. in accordance with Patent Application DE 19855106, with, in each case, fluoride and/or mirror optics and also with e.g. an objective in accordance with the invention is to be preferred for 157 nm systems. Mask and wafer positioning and handling systems etc. complement the projection objective in accordance with the invention.

[0088]

These aspherical surfaces are described by the equation:

$$P(h) = \frac{\delta \cdot h^2}{1 + \sqrt{1 - (-EX) \cdot \delta^2 \cdot h^2}} + C_1 \cdot h^4 + \dots + C_n \cdot h^{2n+2} \quad \delta = 1/R$$

where P is the arrow height as a function of the radius h (height of the optical axis 7) with the aspherical constants  $C_1$  through  $C_n$  that are given in the tables. R is the peak radius that is indicated in the tables.

Table 1

Element	(1) Krümmungsradius	(2) Dicke	Material	(3) Linsenradius
Ob	$\infty$	8,646		34,52
1	-89,212	4,219	CaF <sub>2</sub>	
	-16234,578	5,440		38,01
2	-264,742	5,333	CaF <sub>2</sub>	
	252,387	7,720		43,32
3	-660,451	17,777	CaF <sub>2</sub>	
	-140,998	,752		50,10
4	1064,631	16,556	CaF <sub>2</sub>	
	-158,471	,750		57,46
5	334,549	20,500	CaF <sub>2</sub>	
	-185,783	,750		61,97
6	123,299	18,438	CaF <sub>2</sub>	
	6416,942	,250		60,05
7	80,830	6,933	CaF <sub>2</sub>	
	59,684	29,393		52,10
8	-270,673	7,923	CaF <sub>2</sub>	
	-138,947	1,854		45,95
9	-4994,395	6,686	CaF <sub>2</sub>	
	100,936	20,795		42,27
10	-77,364	5,536	CaF <sub>2</sub>	
	138,364	18,752		38,79
11	-102,745	16,748	CaF <sub>2</sub>	
	-267,729	7,811		52,63
12	-130,631	24,060	CaF <sub>2</sub>	
	-118,058	,755		63,21
13	-17113,629	30,658	CaF <sub>2</sub>	
	-185,673	,550		77,37

14	-763,483	14,068	CaF <sub>2</sub>	
	-257,169	,450		81,41
15	538,062	17,501	CaF <sub>2</sub>	
	-524,097	,450		83,64
16	225,158	28,126	CaF <sub>2</sub>	
	-455,940	,450		
17	288,200	5,280	BaF <sub>2</sub>	
	116,070	43,999		73,64
18	-136,780	5,899	BaF <sub>2</sub>	
	596,541	30,232		70,04
19	-126,579	12,715	CaF <sub>2</sub>	
	-160,434	,450		77,54
20	1476,691	23,253	CaF <sub>2</sub>	
	-252,721	,450		86,85
21	-2817,234	11,778	BaF <sub>2</sub>	
	231,190	1,794		90,96
22	231,573	53,989	CaF <sub>2</sub>	
	-192,300	,453		93,26
23	362,633	20,787	CaF <sub>2</sub>	
	-787,951	9,876		88,11
24	-299,764	10,937	BaF <sub>2</sub>	
	190,174	,750		86,45
25	183,395	50,343	CaF <sub>2</sub>	
	-174,748	2,226		
26	-164,440	10,352	BaF <sub>2</sub>	
	168,479	5,874		81,42
27	206,740	50,425	CaF <sub>2</sub>	
	-153,785	1,751		82,83
28	-154,941	8,763	BaF <sub>2</sub>	
	-1457,609	,700		84,91
29	254,394	43,058	CaF <sub>2</sub>	
				87,38

	(4)	AS	Blende	,000		87,38
			-217,033	9,211		
30			-162,604	12,000	BaF <sub>2</sub>	
			-511,982	32,352		89,88
31			-179,731	19,652	CaF <sub>2</sub>	
			-150,853	1,959		83,87
32			357,035	16,035	CaF <sub>2</sub>	92,29
			2402,661	,935		
33			141,252	27,158	CaF <sub>2</sub>	86,94
			445,801	,751		
34			121,230	20,012	CaF <sub>2</sub>	75,94
			251,005	,750		
35			89,189	18,534	CaF <sub>2</sub>	62,04
			183,720	7,397		
36			490,596	13,526	CaF <sub>2</sub>	58,00
			255,332	,750		48,00
37			77,348	8,959	CaF <sub>2</sub>	39,69
			53,255	7,818		
38			115,034	2,770	CaF <sub>2</sub>	30,44
			27,832	1,250		
39			27,548	14,863	CaF <sub>2</sub>	22,66
			193,984	2,347		
P			∞	1,211	CaF <sub>2</sub>	18,16
M			∞			17,43

Key: 1 Radius of curvature  
 2 Thickness  
 3 Lens radius  
 4 Diaphragm

Table 2

Element	(1) Krümmungsradius	(2) Dicke	Material
6	17.3992		
2	-134.1462	9.9951	CAF2;
3	-195.6768	.7000	
4	-256.1348	10.3165	CAF2;
5	-315.7111	.7000	
5	-166.4145	12.7743	CAF2;
7	-266.5759	.7000	
8	768.1675	17.0432	CAF2'
9	-326.8752	.7000	
10	201.9829	20.6243	CAF2
11	-1127.2372 A	.7000	
12	194.8406	10.7431	CAF2;
13	163.5380	29.2205	
14	-479.7364	7.0000	CAF2;
15	157.9775	22.6930	
16	-211.5271	7.1822	CAF2
17	-176.9514	.7259	
19	-205.5616	7.0000	NAF
19	207.9612	36.0232	
20	-119.6353	7.2489	NAF
21	-413.0417 A	10.3725	
22	-218.9613	19.5719	CAF2
23	-153.1211	.7433	
24	-1572.0639	38.5556	CAF2'
25	-171.3517	14.2594	
25	390.5431	55.0613	CAF2'
27	-340.4367	1.0036	
28	170.6572	41.3431	CAF2
29	2549.7419	.7000	
30	179.2959	13.8028	CAF2
31	122.0160	35.7863	
32	-451.7398	7.0000	NAF
33	181.5824	30.6167	
34	-161.3435	7.0000	NAF
35	163.5622	41.2995	
36	-111.4273	7.1203	NAF
37	726.5475	19.4954	
38	-304.5919	18.3054	CAF2
39	-195.3438	.7785	
40	-1945.5147	29.2366	CAF2
41	-231.5183	.8597	
42	622.3005	42.0816	CAF2
43	-617.5519	.0001	
		2.8420	
45	856.7969	32.8647	CAF2
46	-609.6558	.8543	
47	328.0241	35.3550	CAF2;
48	-810.7543	33.1969	
49	-246.7339	9.3143	NAF
50	-511.0495	15.0986	
51	-342.1676	18.6964	CAF2'
52	-240.4190	.5015	
53	142.3229	36.3765	CAF2
54	358.3715	2.9965	
55	131.5538	23.5824	CAF2.
56	257.3044	15.9366	
57	-1240.0410 A	10.0142	NAF
58	269.2267	.7289	
59	113.1907	21.1921	CAF2
60	47.2585	2.3140	
61	45.5346	30.1067	CAF2
62	354.0845	45.9942	

## (3) ASPIMERISCHE KONSTANTEN

$$\begin{aligned}
 & 21 \text{ A } C_1 = -15637086E+01 \quad C_2 = 14048101E-07 \quad C_3 = 220009610E-11 \quad C_4 = -26919898E-16 \quad C_5 = -27054723E-19 \\
 & \quad C_6 = -41644602E-23 \quad C_7 = -16288831E-07 \\
 & 21 \text{ A } C_1 = -95744279E+00 \quad C_2 = 11590312E-16 \quad C_3 = -18134688E-19 \\
 & \quad C_4 = -21243733E-23 \quad C_5 = -23291310E-27 \\
 & 57 \text{ A } C_1 = .00000000E+00 \quad C_2 = -46722013E-08 \quad C_3 = -80987234E-13 \quad C_4 = -22189101E-16 \quad C_5 = -16469029E-20
 \end{aligned}$$

Key: 1 Radius of curvature  
2 Thickness  
3 Aspherical constants

Table 3a

(1) Abbezahlen		
(2) Wellenlänge	193,63 nm	157,63 nm
LiF	1344,27	674,56
CaF <sub>2</sub>	1024,36	436,94
SrF <sub>2</sub>	954,39	391,89
BaF <sub>2</sub>	807,43	344,42
SiO <sub>2</sub>	714,96	274,61
NaF	705,92	242,51
KF	648,04	184,19

Key: 1      Abbe numbers  
       2      Wavelength

### Definition

$$\nu_{193} = \frac{n_{193,304} - 1}{n_{193,304} - n_{193,804}}$$

$$\nu_{157} = \frac{n_{157,63} - 1}{n_{157,63} - n_{158,13}}$$

Table 3b

(1) Dispersionsvergleich 157 nm		
Flint	(2) Kron LiF	(2) Kron CaF <sub>2</sub>
CaF <sub>2</sub>	1,549	-
SrF <sub>2</sub>	1,721	1,115
BaF <sub>2</sub>	1,959	1,269
NaF	2,782	1,802
KF	3,662	2,372

Key: 1      Dispersion comparison 157 nm  
       2      Crown

Claims

1. Objective with lenses made out of at least two different crystals.
2. Objective in accordance with Claim 1, characterized in that the lenses are made out of at least two different fluorides, especially  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$ .
3. Objective in accordance with Claim 1 or 2 with additional lenses made out of a glass-like material, especially quartz glass or amorphous  $\text{BeF}_2$ .
4. Projection objective for microlithography, corrected for exposure by an  $\text{F}_2$  excimer laser at 157 nm, characterized in that it is purely refractive and contains lenses made out of  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{LiF}$  or  $\text{KF}$ .
5. Projection objective in accordance with Claim 4, characterized in that  $\text{CaF}_2$  is used as an additional crystal lens material.
6. Projection objective in accordance with Claim 4 or 5, characterized in that individual negative lenses are manufactured from  $\text{BaF}_2$  or  $\text{SrF}_2$  or  $\text{NaF}$ .
7. Projection objective in accordance with Claim 5 or 6, characterized in that all the positive lenses and individual negative lenses are manufactured from  $\text{CaF}_2$ .
8. Projection objective in accordance with at least one of the Claims 4 through 7, characterized in that the numerical aperture on the image side amounts to more than 0.5 and, preferably, to more than 0.6.
9. Refractive projection lens for microlithography, corrected for exposure of wavelengths below 360 nm, containing lenses made out of quartz glass, characterized in that at least one of the two lenses next to the image plane of the objective is constructed from crystal, preferably  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  or  $\text{BaF}_2$ .
10. Objective in accordance with Claim 3 or 9, characterized in that it is a microlithographic projection objective, corrected for laser exposure of a wavelength below 360 nm, whereby most of the lenses are manufactured from quartz glass and several positive lenses, preferably in the vicinity of the diaphragm, are constructed from  $\text{CaF}_2$  for achromatization purposes, and one or more lenses on the object side are constructed from  $\text{BaF}_2$  or another fluoride, especially  $\text{SrF}_2$ , in order to prevent the compaction effect.
11. Projection objective for microlithography with a working wavelength of 100-180 nm with lenses made out of at least two of the crystal materials  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{SrF}$  [sic],  $\text{KF}$  or amorphous  $\text{BeF}_2$ .
12. Projection objective for microlithography constructed in the form of a catadioptric objective with a working wavelength of 100-130 nm containing lenses made out of  $\text{LiF}$  or amorphous  $\text{BeF}_2$ .
13. Achromatic group of lenses comprising lenses, which are forced together, made out of different fluorides, especially  $\text{NaF}$  and  $\text{LiF}$  or  $\text{CaF}_2$  and  $\text{BaF}_2$ .

14. Projection objective with at least one achromatic group of lenses in accordance with Claim 13.

15. Objective in accordance with at least one of Claims 1 through 14, characterized in that at least one lens has an aspherical surface.

16. Objective in accordance with at least one of Claims 1 through 15, characterized in that the lenses carry a thin layer antireflection coating made out of MgF<sub>2</sub> and/or LaF<sub>3</sub>.

17. Projection exposure apparatus with a 157 nm light source and a refractive projection objective.

18. Projection exposure apparatus for microlithography

- with a light source containing an excimer laser at a wavelength of 100-160 nm or, preferably, 100-150 nm;

- with an exposure system containing refractive optical elements made out of one or more fluorides, especially alkali metal fluorides or alkaline earth fluorides;

- with a reticle positioning and movement system;

- with a projection objective with lenses made out of at least two of the crystal materials CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>, LiF, NaF, SrF [sic], KF or amorphous BeF<sub>2</sub>;

- with an object positioning and movement system.

19. Projection exposure apparatus, especially in accordance with Claim 17 or 18, characterized in that the projection objective is constructed in accordance with at least one of Claims 1 through 15.

20. Projection exposure apparatus in accordance with at least one of Claims 17 through 19, characterized in that it is designed for the stitching process.

21. Projection exposure apparatus in accordance with at least one of Claims 18 through 20, characterized in that an excimer laser having a wavelength of 109, 126, 134, 146 or 157 nm is used as the light source.

22. Process for the manufacture of micro-structured components in which a substrate provided with a photosensitive layer is exposed to ultraviolet laser light through a mask and a projection exposure apparatus in accordance with at least one of the Claims 17 through 21 and an image of a pattern on the mask is structured.

23. Objective in accordance with Claim 1, characterized in that a material is used in at least one divergent lens with a refractive index that is lower than the average refractive index of the materials used in the convergent lenses.

FIG. 1

